



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH



Decoloració de tints tèxtils mitjançant partícules metàl·liques de manganès-alumini

Treball de Final de Grau

Grau en Enginyeria de Sistemes Biològics

2018

Autor: Andrea Cerrillo Gil

Tutor: Eloi Pineda

Resum

La indústria tèxtil emet una gran càrrega de colorants orgànics en els seus efluentes líquids, causant un impacte ambiental i sobre la salut humana que cal corregir. Un dels mètodes utilitzats per decolorar aquest recurs hídric consisteix en l'ús de partícules metàl·liques de valència zero per degradar compostos orgànics, com els colorants tèxtils, presents en el medi. Estudis anteriors han demostrat l'eficiència de l'aliatge de manganès i alumini per dur a terme la degradació de diversos colorants tèxtils. En aquest treball, format per tres estudis diferents, es busca reproduir i ampliar el coneixement sobre la capacitat i eficiència de degradació de colorants d'aquests aliatges.

En primer lloc, l'estudi I pretén provar l'eficiència de quatre aliatges diferents de partícules: Mn (100 % Mn), Al (100 % Al), $Mn_{50}Al_{50}$ (50 % Mn i 50 % Al) i $Mn_{70}Al_{30}$ (70 % Mn i 30 % Al). Per cada aliatge s'han realitzat assajos per estudiar la cinètica de la reacció de degradació del colorant Orange II; sempre amb la mateixa concentració de partícules i colorant, amb agitació constant i a temperatura ambient. La morfologia, àrea específica i composició de la superfície de les partícules també s'ha estudiat com a possibles factors que influeixen l'eficiència del tractament. En base als resultats s'ha pogut concloure que les partícules més eficients són les $Mn_{70}Al_{30}$ i que el procés d'aliatge mecànic usat per produir-les genera un material amb una capacitat intrínseca de degradació del colorant molt més elevada que la dels elements Mn i Al per separat.

La possibilitat de reutilitzar les partícules en successius processos de decoloració és de gran interès des d'un punt de vista ambiental i econòmic. Perseguint aquest objectiu, s'ha realitzat l'estudi II on es pretén comprovar si aquestes partícules poden ser recuperades i reutilitzades, i com afecten els successius cicles d'utilització-recuperació a la eficiència del tractament. A més, s'han empleat tres mètodes de rentat (amb etanol, acetona i aigua destil·lada amb pH=3). Les partícules han estat recuperades per precipitació i posterior evaporació després de cada tractament. S'han realitzat fins a quatre cicles de decoloració per cada rentat i per les partícules recuperades però no rentades. S'ha comprovat que efectivament l'eficiència disminueix amb cada cicle, i que no aplicant cap dels rentats estudiats s'obtenen millors resultats.

En darrer lloc, s'ha dut a terme l'estudi III a fi de determinar amb paràmetres físics la influència de la temperatura en la cinètica de la reacció de degradació del colorant Orange II. S'ha seguit la mateixa metodologia que en els assajos dels estudis I i II, però a tres temperatures diferents: a temperatura ambient 25 ± 2 , 35 i 45 °C. S'ha comprovat que efectivament a major temperatura el temps característic de reacció disminueix, assolint una degradació total del colorant en menys temps.

En resum, s'ha demostrat que l'aliatge més eficient per dur a terme la degradació del colorant Orange II és el $Mn_{70}Al_{30}$, que aquest pot ser reutilitzar fins a quatre cops sense necessitat de rentat i que augmentant la temperatura incrementa la velocitat de la reacció.

Resumen

La industria textil produce efluentes líquidos con una gran carga de colorantes orgánicos, causando problemas ambientales y sobre la salud humana, por lo que se precisa una medida de corrección. Uno de los métodos utilizados para decolorar este recurso hídrico consiste en el uso de partículas metálicas de cero valencias para degradar los compuestos orgánicos, como los colorantes, presentes en el medio. Estudios anteriores han demostrado la eficiencia de aleaciones de manganeso y aluminio para llevar a cabo la degradación de diversos colorantes. En este trabajo, constituido por tres estudios, se busca reproducir y ampliar las investigaciones ya realizadas con estos materiales.

En primer lugar, el estudio I pretendía probar la eficiencia de cuatro aleaciones diferentes de partículas: Mn (100 % Mn), Al (100 % Al), $Mn_{50}Al_{50}$ (50 % Mn y 50 % Al) y $Mn_{70}Al_{30}$ (70 % Mn y 30 % Al). Para cada aleación se han realizados ensayos para estudiar la cinética de la reacción de degradación del colorante Orange II; siempre con la misma concentración de colorante y partículas, en agitación constante y a temperatura ambiente. La morfología, área específica i composición de la superficie de las partículas también se han estudiado como posibles factores que influyen la eficacia del tratamiento. En base a los resultados obtenidos se ha podido concluir que las partículas más eficaces son las $Mn_{70}Al_{30}$ y el proceso de aleación mecánica usado para producir-las genera un material con una capacidad intrínseca de degradación del colorante mucho más elevada que la de los elementos Mn i Al por separado.

La posibilidad de reutilizar las partículas en sucesivos procesos de decoloración es de gran interés desde un punto de vista ambiental y económico. Con este propósito, se ha realizado el estudio II, en el cual se pretende comprobar si las partículas $Mn_{70}Al_{30}$ pueden ser recuperadas y reutilizadas, y como afectaban los sucesivos ciclos a la eficacia del tratamiento. Asimismo, se han empleado tres métodos de lavado diferentes (con etanol, acetona y agua destilada con pH 3). Las partículas han sido recuperadas por precipitación y posterior evaporación después de cada decoloración. Se han realizado cuatro ciclos para cada tipo de lavado y para las partículas recuperadas, pero no lavadas. Se ha comprobado que efectivamente la eficacia disminuye con cada ciclo, y que no aplicando ninguno de los lavados estudiados se obtienen mejores resultados.

En último lugar, se ha llevado a cabo el estudio III con el fin de determinar con parámetros físicos la influencia de la temperatura en la cinética de la reacción de degradación del colorante Orange II. Se ha seguido la misma metodología que en los ensayos de los estudios I y II, pero a tres temperaturas diferentes: a temperatura ambiente (25 ± 2 °C), 35 y 45 °C. Se ha comprobado que efectivamente a mayor temperatura el tiempo característico de reacción disminuye, consiguiendo una degradación total del colorante en menos tiempo.

En resumen, se ha demostrado que la aleación más eficiente para la degradación del colorante Orange II es $Mn_{70}Al_{30}$, que estas partículas pueden ser reutilizadas hasta cuatro veces sin necesidad de ser lavadas y que el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de la reacción.

Abstract

The textile industry produces wastewater with a huge contain of organic compounds, such as dyes. This fact has an impact on the environment and the human health. One of the available methods to decolorize this textile effluents involve the use of zero valent iron to degrade the dyes present in the water. Previous research has shown the efficiency of manganese and aluminium alloys for the degradation of azo dye. The purpose of this study, composed by three different parts, is to reproduce and extend the researches already done in this subject.

The first study had the objective to prove the efficiency of four different alloys: Mn (100 % Mn), Al (100 % Al), $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ (50 % Mn and 50 % Al) and $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ (70 % Mn and 30 % Al). In order to determine the kinetics of the degradation reaction of the colorant Orange II, assays with the same conditions (agitation, temperature and concentration) were performed. The morphology, specific area and composition of the particles' surface were also studied as possible factors influencing the efficiency of the treatment. The results indicate that the most efficient alloy is $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$. They also demonstrate that the process of mechanical alloying used to produce the particles generate a material with an intrinsic capacity to degrade the dye which is much higher than those of the elements Mn and Al separately.

The chance to reuse the particles in successive processes of decolorization has a big interest from both environmental and economic point of view. For that purpose, the second study was performed. It had the aim to prove if the $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ particles could be recuperated and reused, and how did the successive cycles influence the efficiency of the treatment. Moreover, different ways to wash the particles were applied (with ethanol, acetone and distillate water with pH 3). The particles were recuperated by precipitation and subsequently by evaporation after each decolorization treatment. Four cycles were performed for each kind of washing method and for the particles without washing. The results show that each cycle of decolorization reduce the efficiency of the particles and that the best results are obtained without using any washing method.

Lastly, it has been conducted the third study with the aim to determine the influence of the temperature on the kinetics of the Orange II degradation reaction. The same methodology as for the other two studies was followed, but at three different temperatures: room temperature (25 ± 2 °C), 35 and 45 °C. It was tested that effectively as the temperature increase, the characteristic reaction time decreased, achieving a total dye degradation in less time.

To sum up, it has been proved that the most efficient alloy of manganese and aluminium for the degradation of Orange II is $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$, that these particles can be reused for at least four cycles without having to wash them, and that as the temperature increase also does the reaction speed.

Agraïments

En primer lloc, vull agrair l'ajuda i seguiment constant, i la predisposició a resoldre qualsevol dubte del meu tutor, Eloi Pineda. Vull donar gràcies a la Mitra per ensenyar-me la metodologia dels assajos per poder fer el treball de laboratori de manera autònoma, i al personal del Campus Diagonal-Besòs i de la UdG per l'ús dels instruments usats i l'ajuda proporcionada.

Finalment, vull donar gràcies a la família i amics pel suport i ànims constants.

Índex

1.	Introducció	11
1.1	Colorants	11
1.2	Tractaments per decolorar	12
1.3	Reutilització de les PM	14
2.	Hipòtesis i objectius.....	16
3.	Material i mètodes	18
3.1	Mostres d'estudi.....	18
3.1.1	Colorant	18
3.1.2	Partícules metàl·liques	18
3.2	Protocol experimental	19
3.2.1	Estudi I.....	19
3.2.2	Estudi II.....	22
3.2.3	Estudi III.....	24
3.3	Anàlisi de dades	24
4.	Resultats i discussió.....	26
4.1	Estudi I.....	26
4.1.1	Tractament de degradació del colorant Orange II.....	26
4.1.2	Anàlisi de les partícules	28
	Resum Estudi I	33
4.2	Estudi II.....	34
4.2.1	Tractament de degradació del colorant Orange II.....	34
4.2.2	Anàlisi de les partícules Mn-Al reutilitzades	36
	Resum estudi II	42
4.3	Estudi III	44
4.3.1	Tractament de degradació del colorant Orange II.....	44
	Resum Estudi III	45
5.	Conclusions	46
	Bibliografia	47
	Annexes.....	49

Índex de figures

Figura 1-1. Components de l'estructura química del 4-Hydroxyazobenzene [4].....	11
Figura 1-2. Espectre electromagnètic [4]	12
Figura 1-3. Mecanisme de degradació del colorant Àcid Orange II usant $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ [13].....	15
Figura 3-1. Filtre de fibra de vidre Titan 3TM	19
Figura 3-2. Espectrofotòmetre UV-Vis (UV-2600).....	20
Figura 3-3. Anàlisi d'absorbància de solució decolorada i no decolorada; amb i sense filtre	20
Figura 3-4. Recta de calibratge ($R^2=0.9826$; $f(x)=0.0562x$).....	21
Figura 3-5. Mostra de la solució amb colorant Orange II abans del tractament de decoloració (esquerra) i després (dreta) del tractament amb PM $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ amb una concentració de 50mg/100mL de solució.....	21
Figura 3-6. Microscopi electrònic de rastreig Phenom XL (Phenom World).....	22
Figura 3-7. Mostres de PM sobre adhesius de carboni, preparades per l'anàlisi SEM	22
Figura 3-8. PM analitzades amb el SEM: no rentat (cicles 1-3), etanol (cicles 1-3), acetona (cicles 1-3), pH 3 (cicles 1-3).....	24
Figura 4-1. Degradació del colorant Orange II amb PM $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$	26
Figura 4-2. Degradació del colorant Orange II amb PM $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$	26
Figura 4-3. Degradació del colorant Orange II amb PM Mn	26
Figura 4-4. Degradació del colorant Orange II amb PM Al.....	26
Figura 4-5. Cinètica de decoloració obtinguda experimentalment (* mitjana i — error) i els corresponents ajusts mitjançant el model de l'Equació 3-3 (—) amb una concentració de 50 mg PM/100 mL solució.....	27
Figura 4-6. Concentració de saturació (C_s) i $1/\tau$ (inversa del temps característic de reacció) en funció del % de manganès	27
Figura 4-7. SEM de la morfologia de les PM $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000	28
Figura 4-8. SEM de la morfologia de les PM $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000	28
Figura 4-9. SEM de la morfologia de les PM Al a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000	28
Figura 4-10. SEM de la morfologia de les PM Mn a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000	28
Figura 4-11. Anàlisi composicional de les PM $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$. a) Percentatge atòmic dels elements presents en la mostra. b) Imatge d'una partícula de 244 μm . c) Alumini (taronja), manganès (magenta) i oxigen (blau) a la superfície de la partícula de la imatge b.	29
Figura 4-12. Mitjana i error del percentatge atòmic de Al, Mn i O de cinc punts de la mostra $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$	29
Figura 4-13 Anàlisi composicional de les PM $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$. a) Percentatge atòmic dels elements presents en la mostra. b) Imatge d'una partícula de 395 μm . c) Alumini (taronja), manganès (magenta) i oxigen (blau) a la superfície de la partícula de la imatge b.	30

Figura 4-14. Mitjana i error del percentatge atòmic de Mn, Ag, Al i O de tres punts de la mostra $Mn_{50}Al_{50}$	30
Figura 4-15. Anàlisi composicional de les PM Mn. a) Percentatge atòmic dels elements presents en la mostra.	31
Figura 4-16. Anàlisi composicional de les PM Al. a) Percentatge atòmic dels elements presents en la mostra.	31
Figura 4-17. Temps característic de reacció (τ) en funció del percentatge de manganès de les PM	32
Figura 4-18. Cinètica de decoloració obtinguda experimentalment (* mitjana i — error) i els corresponents ajusts mitjançant el model de l'Equació 3-3 (—) amb PM no rentades i utilitzades durant quatre cicles.....	34
Figura 4-19. Cinètica de degradació amb PM rentades amb acetona i utilitzades durant quatre cicles	35
Figura 4-20. Cinètica de degradació amb PM rentades amb etanol i utilitzades durant quatre cicles	35
Figura 4-21. Cinètica de degradació amb PM rentades amb aigua destil·lada amb pH 3, i utilitzades durant quatre cicles	35
Figura 4-22. Percentatge de degradació del colorant per cada cicle de decoloració de 60 minuts segons el mètode de rentat utilitzat	36
Figura 4-23. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del tercer cicle de decoloració, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x20000 (c)	37
Figura 4-24. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració, a tres augments: x175 (a), x2000(b) i x20000 (c)	37
Figura 4-25. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del tercer cicle de decoloració i rentades amb etanol, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x20000 (c).....	37
Figura 4-26. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració i rentades amb etanol, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x2000 (c).....	37
Figura 4-27. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració i rentades amb aigua destil·lada amb pH 3, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x2000 (c).....	38
Figura 4-28. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del tercer cicle de decoloració i rentades amb aigua destil·lada amb pH 3, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x2000 (c).....	38
Figura 4-29. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració i rentades amb acetona, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x2000 (c).....	38
Figura 4-30. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració i rentades amb acetona, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x2000 (c).....	38
Figura 4-31. PM després del tercer cicle i rentat amb aigua destil·lada amb pH 3 un augment x2000	39
Figura 4-32. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a un augment x20000 abans d'usar-les (a), després del primer cicle de decoloració (b) i després del tercer cicle (c).....	39

Figura 4-33. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a un augment x20000 abans d'usar-les (a), després del primer cicle de decoloració i rentat amb etanol (b) i després del tercer cicle i mateix rentat (c).....	40
Figura 4-34. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a un augment x20000 abans d'usar-les (a), després del primer cicle de decoloració i rentat amb acetona (b) i després del tercer cicle i mateix rentat (c).....	40
Figura 4-35. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a un augment x20000 abans d'usar-les (a), després del primer cicle de decoloració i rentat amb aigua destil·lada amb pH 3 (b) i després del tercer cicle i mateix rentat (c).....	40
Figura 4-36. Percentatge atòmic dels elements presents a les mostres de PM abans d'usar-les, després del primer cicle de decoloració i després del tercer.....	41
Figura 4-37. Percentatge atòmic dels elements presents a les mostres de PM abans d'usar-les, després del primer cicle de decoloració i rentat amb etanol, i després del tercer cicle i mateix rentat.....	41
Figura 4-38. Percentatge atòmic dels elements presents a les mostres de PM abans d'usar-les, després del primer cicle i rentat amb acetona i després del tercer cicle i mateix rentat.....	41
Figura 4-39. Percentatge atòmic dels elements presents a les mostres de PM abans d'usar-les, després del primer cicle de decoloració i rentat amb aigua destil·lada a pH 3 i després del tercer cicle i mateix rentat.....	42
Figura 4-40. Equació d'Arrhenius ($R^2 = 0.809$; $f(x) = 3801.6 \cdot x - 7.4039$)	44

Índex de taules

Taula 1-1. Relació entre el color i la longitud d'ona de la llum absorbida	12
Taula 1-2. Mètodes habituals per la decoloració d'aigües residuals de la indústria tèxtil; descripció, avantatges i inconvenients	13
Taula 1-3. Contaminant, mètode de recuperació i rentat, i eficiència corresponent per diferents estudis.....	15
Taula 3-1. Característiques Orange II	18
Taula 3-2. Quantitat de Mn i Al (g) per produir 100 g de $Mn_{70}Al_{30}$ i $Mn_{50}Al_{50}$	17
Taula 4-1. Àrea superficial de les partícules $Mn_{70}Al_{30}$, Al i Mn, resultat de l'anàlisi BET	32

Símbols i acrònims

Al – Alumini

CI – Índex de color

Cs – Concentració de saturació

E_a – Energia d'activació

kJ - Kilojoule

Mn – Manganès

mg – Mil·ligrams

nm – Nanòmetres

mL – Mil·lilitres

PM – Partícules metàl·liques

t – Temps

T – Transmittància

τ - Temps característic de reacció

UV – Ultra violat

μm – Micròmetres

λ - Longitud d'ona

1. Introducció

La indústria tèxtil, en les seves diverses etapes de producció, emet una gran varietat de contaminants que són alliberats a l'aigua utilitzada, en forma de sòlids, a l'aire o a nivell de contaminació acústica. La major implicació mediambiental d'aquest fet concerneix a l'aigua residual. Degut l'ús intensiu que requereixen els múltiples passos de la producció tèxtil, aquest recurs hídric porta una gran càrrega orgànica, especialment tints tèxtils.

Actualment hi ha més d'un milió de tipus de colorants, i una producció anual al món de 700.000 – 1.000.000 tones. S'estima que d'aquesta quantitat 280.000 tones acabin a l'efluent de les indústries tèxtils anualment [1]. L'abocament de tints tèxtils junt amb l'aigua residual té efectes perjudicials sobre el medi ambient i la salut humana [2]. Per aquest motiu, cal un tractament adequat pels efluent d'aquesta indústria.

Els colorants moderns estan dissenyats per ser molt resistents a una exposició a la llum solar, a l'aigua i a altres condicions. Això fa difícil la seva retirada de l'aigua. A més, inclús a baixes concentracions són molt visibles [3].

1.1 Colorants

Un colorant és una substància capaç de proporcionar color al substrat on es trobi i pel qual tingui afinitat. Aquests són solubles en el medi d'aplicació, normalment aigua o altres solvents orgànics. Són molt utilitzats en la indústria tèxtil, però també en altres com la farmacèutica, alimentària, cosmètica, plàstica i de paper [4].

Els colorants es poden classificar com orgànics o inorgànics; en aquest treball ens centrarem en els colorants orgànics. Aquests són molècules orgàniques formades principalment per dos grups funcionals: el cromòfor i l'auxocrom. El grup cromòfor és el responsable del color del tint i actua com a receptor d'electrons. En canvi, el grup auxocrom actua com a donador i és responsable de la intensitat del color [1]. El cromogen també forma part de l'estructura molecular dels colorants, i es un compost químic que per si sol no té color però pot obtenir-ne quan s'uneix amb el substituent adequat. Els grups cromòfor i auxocrom formen part del cromogen.

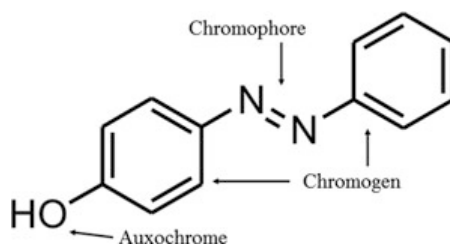


Figura 1-1. Components de l'estructura química del 4-Hydroxyazobenzene [4]

El grup cromòfor és un grup covalent insaturat responsable de l'absorció de la llum visible de l'espectre electromagnètic. L'espectre visible comprèn les longituds d'ona compreses entre els

400 nm (límit amb la radiació ultraviolada) i els 700 nm (límit amb radiació infraroja), tal i com es pot veure a la Figura 1-2.

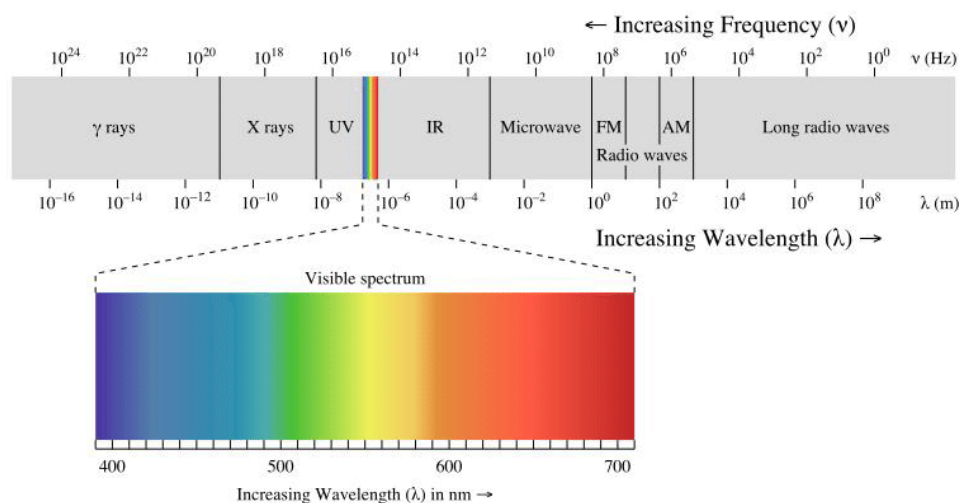


Figura 1-2. Espectre electromagnètic [4]

La longitud d'ona (λ) de l'espectre de llum absorbida determina el color. La Taula 1-1 mostra la relació entre la λ de la llum visible i el color absorbit i l'observat.

Taula 1-1. Relació entre el color i la longitud d'ona de la llum absorbida

Longitud d'ona absorbida (nm)	Color absorbit	Color observat
400–435	Violat	Groc-Verd
435–480	Blau	Groc
480–490	Verd-Blau	Taronja
490–500	Blau-Verd	Vermell
500–560	Verd	Lila
560–580	Groc-Verd	Violat
580–595	Groc	Blau
595–605	Taronja	Verd-Blau
605–700	Vermell	Blau-Verd

L'Índex Internacional de Color (CI) és una base de dades de colors que serveix com a referència. Les substàncies colorants es llisten mitjançant un índex que es representa en forma de nombre natural i es classifiquen de la següent manera [1]: àcids, reactius, dispersos, mordants, directes, bàsics, vat, sofre i azoics. Els colorants azoics, caracteritzats per un enllaç doble entre nitrògens ($-N=N-$), suposen el 65-70 % del total de colorants produïts.

1.2 Tractaments per decolorar

S'han investigat una gran varietat de mètodes per eliminar els tints tèxtils de les aigües residuals, per tal de disminuir l'impacte ambiental. Algunes d'aquestes tecnologies inclouen mètodes físics

(filtració amb membrana, sorció), mètodes químics (coagulació, floculació i oxidació) i mètodes biològics (degradació microbiològica i enzimàtica). Les seves avantatges i inconvenients es mostren a la Taula 1-2.

Taula 1-2. Mètodes habituals per la decoloració d'aigües residuals de la indústria tèxtil; descripció, avantatges i inconvenients

Mètode	Descripció	Avantatges	Inconvenients	Font
Biològic	La degradació esdevé per bio-sorció o per degradació enzimàtica	Econòmic Ambientalment respectuós	Els tints són generalment tòxics i resistents a la biodegradació Elevat temps de retenció	[5] [6]
Electroquímic	Consisteix en la electròlisis de l'efluent utilitzant elèctrodes per destruir els contaminants	Efectiu per tints solubles i insolubles No es veu afectat per la presència de sals	Producció de fangs	[5]
Filtració amb membrana	Separació de molècules del colorant, les quals queden retingudes al filtre.	Reduït volum de residus Ràpid Baix requeriment d'espai Material reutilitzable	Elevat cost econòmic Vida limitada de la membrana	[7]
Floculació i coagulació	Separació de sòlids suspesos en aigua per precipitació	Econòmic Eficax	Possibilitat de contaminació secundària Depèn del pH Produeix grans quantitats de fangs No eficaç per tints molt solubles	[5] [7]
Intercanvi iònic	Els ions mòbils d'una solució externa són intercanviats per ions electroestàticament enllaçats a una matriu sòlida	L'adsorbent pot ser regenerat Possibilitat de recuperar el tint Depèn del pH	Les resines són específiques per cada tint Elevat cost per dimensionat a gran escala	[5] [6]
Oxidació química	Es basa en la reactivitat de radicals lliures per oxidar, de manera no selectiva, els colorants	Eficient	Preu elevat dels reactius Reactius perillosos	[8]

Fotocatàlisi	Implica l'ús de llum ultraviolada per produir radicals hidroxils, els quals actuaran com a oxidants	No produeix fangs Possibilitat d'utilitzar energia solar	Elevat cost econòmic	[5]
---------------------	---	---	----------------------	-----

Les limitacions d'aquestes tecnologies inclouen un alt cost energètic, costos d'operació, producció de fangs, reactius perillosos i una maquinària cara.

Una altra alternativa de tractament, que actualment està sent subjecte de diverses investigacions, implica l'ús de partícules metàl·liques de valència zero (d'aquí en endavant anomenades PM) en forma de pols, granular o fins i tot en escala nanomètrica [2]. Aquest mètode és atractiu degut a la seva alta activitat, baix cost, fàcil obtenció de la matèria prima i baixa toxicitat. Tot i això, els principals desavantatges són que són fàcilment oxidables i en molts casos reaccionen només en condicions àcides, requerint un control rigorós del pH durant la reacció.

Diversitat de metalls poden ser utilitzats per produir PM; per exemple, coure, ferro, magnesi i zinc [9]. En diversos estudis s'han investigat diferents aliatges de manganès i alumini per degradar colorants com ara: Reactive Black 5 [10], Orange II [11], Àcid Black 58 [12] i Orange G [12]. Aquest estudi s'ha centrat en la degradació del colorant azoic Orange II amb aliatges de manganès i alumini.

La degradació de l'enllaç azoic, present en gran nombre de colorants, és principalment una reacció d'oxidació-reducció, en què el tint azoic es redueix i el metall s'oxida, i, parcialment, es dissol [12] [13]. A la Figura 1-3 es pot veure el mecanisme de degradació del colorant Àcid Orange II usant partícules de ferro.

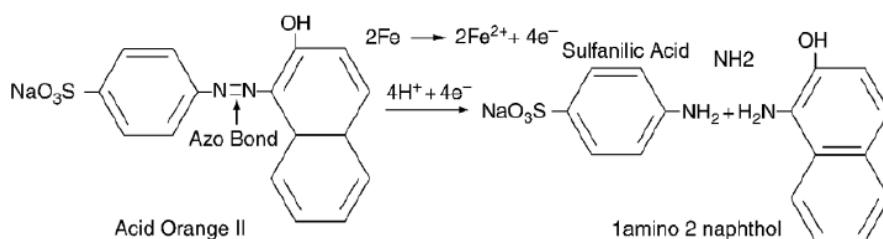


Figura 1-3. Mecanisme de degradació del colorant Àcid Orange II usant $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ [13]

1.3 Reutilització de les PM

Tant des d'un punt de vista econòmic com ambiental, un dels aspectes més interessants a l'hora de seleccionar el mètode de decoloració és la possibilitat de reutilitzar el material utilitzat. Amb l'objectiu de reutilitzar les PM diversos autors han estudiat mètodes de recuperació i rentat abans de tornar-les a usar. En la Taula 1-3 es mostren alguns dels resultats d'aquests estudis.

Taula 1-3. Contaminant, mètode de recuperació i rentat, i eficiència corresponent per diferents estudis

PM	Contaminant	Recuperació	Rentat	Eficiència	Font
Cu	Reactive Blue 4	No especificat	Cap	Primer cicle 90 % Segon cicle 73 %	[2]
Fe-Si-B	Orange II	Separació magnètica	Cap	Quatre cicles sense disminuir la eficiència	[14]
Co	Orange II	No especificat	Cap	80 % d'eficiència al vuitè cicle	[15]
Fe-MCM-48	2,4-DCP	No especificat	Etanol, aigua, acetona i assecat a 50°C i una atmosfera de N ₂	Quatre cicles de rentat disminuint l'eficiència de 95,8 a 37,5 %	[16]

2. Hipòtesis i objectius

L'objectiu general d'aquest treball és estudiar l'eficiència de partícules metàl·liques de manganès i alumini per degradar l'enllaç azo d'un tint tèxtil en solucions. Amb aquest propòsit s'han dut a terme tres estudis, les hipòtesis, objectius i metodologies dels quals es descriuen a continuació. Per cada estudi s'ha buscat determinar els paràmetres clau per comprendre la seva cinètica de reacció.

Estudi I:

- **Hipòtesi:** En estudis anteriors s'ha comprovat que partícules metàl·liques amb un aliatge de manganès i alumini són eficients per decolorar aigua tenyida amb colorant Orange II. Se suposa que el manganès és l'element determinant en la reacció de degradació de l'enllaç azo.
- **Objectiu:** En aquest estudi l'objectiu és determinar quin aliatge d'alumini i manganès produeix les partícules metàl·liques més eficients per degradar el colorant Orange II, i quin és l'element determinant.
- **Metodologia:** S'ha dissenyat un protocol per estudiar la capacitat de degradació de quatre aliatges diferents de manganès i alumini: Al (100 % Al), $Mn_{50}Al_{50}$ (50 % Mn i 50 % Al), $Mn_{70}Al_{30}$ (70 % Mn i 30 % Al), Mn (100 % Mn). Totes les partícules seran produïdes de la mateixa manera i els assajos realitzats sota les mateixes condicions.

Estudi II:

- **Hipòtesi:** La recuperació i reutilització de les partícules metàl·liques de $Mn_{70}Al_{30}$ un cop utilitzades en un assaig de decoloració és possible, tot i que s'espera una disminució de la seva eficiència de degradació. Per evitar aquesta reducció, es suposa que el rentat de les partícules serà útil.
- **Objectiu:** Aquest estudi es proposa comprovar quin dels quatre mètodes de rentat estudiats és més eficient per mantenir l'eficiència de degradació en els successius cicles de decoloració; i fins a quants cicles es poden realitzar.
- **Objectiu:** En aquest estudi es seguiran quatre vies de tractament diferent. Cada alternativa seguirà el mateix protocol pel que fa a l'assaig de degradació, el mètode per recuperar les partícules i el nombre de cicles que es realitzaran. La diferència resideix en el mètode de rentat empleat. Tres de les vies consistiran en el rentat amb etanol, acetona o aigua destil·lada amb pH 3. La quarta via consisteix en reutilitzar les partícules recuperades sense rentar-les.

Estudi III:

- **Hipòtesi:** La temperatura és un factor influenciant en el tractament de degradació del colorant Orange II, així doncs, proporcionar energia tèrmica durant aquest procés accelera la decoloració i, per tant, fa disminuir el temps de reacció i augmentar l'eficiència.

- **Objectiu:** L'objectiu és caracteritzar amb paràmetres físics la influència de la temperatura sobre la reacció de degradació del colorant estudiat.
- **Metodologia:** Es duran a terme assajos de degradació del colorant Orange II amb les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ a tres temperatures diferents: temperatura ambient ($25\pm 2^{\circ}C$), 35 i $45^{\circ}C$.

3. Material i mètodes

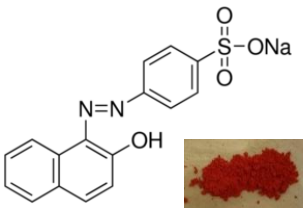
En aquesta secció s'explicaran els materials utilitzats per dur a terme els experiments; el protocol seguit per decolorar l'aigua amb tint tèxtil; les tecnologies utilitzades per caracteritzar les partícules objectes d'estudi i les mostres decolorades; els mètodes emprats per recuperar i rentar les partícules i la forma d'analitzar i interpretar els resultats.

3.1 Mostres d'estudi

3.1.1 Colorant

El colorant utilitzat en aquest estudi de decoloració és l'Orange II; les característiques del qual es poden veure a la Taula 3-1.

Taula 3-1. Característiques Orange II

Orange II : 4-(2-Hydroxy-1-naphtylazo)benzenesulfonic acid sodium salt, Acid Orange 7, Acid Orange A, Tropaeolin 000 No. 2, Sodium salt		
	Fórmula empírica	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
	CAS	633-96-5
	CI	15510
	Pes molecular (g/mol)	350,32
	λ_{max} (nm)	485
	Casa comercial	Sigma Aldrich (195235)

3.1.2 Partícules metàl·liques

En aquest estudi s'ha utilitzat un aliatge de Manganès (Mn) i Alumini (Al) com a PM. S'han fet servir diferents percentatges de fracció molar: Al (100 % Al), Mn₅₀Al₅₀ (50 % Mn i 50 % Al), Mn₇₀Al₃₀ (70 % Mn i 30 % Al) i Mn (100 % Mn). La Taula 3-2 mostra la composició de les partícules:

Taula 3-2. Quantitat de Mn i Al (g) per produir 100 g de Mn₇₀Al₃₀ i Mn₅₀Al₅₀

	Mn	Al
Mn ₅₀ Al ₅₀	28,98	59,00
Mn ₇₀ Al ₃₀	82,61	17,39

A l'hora d'escollir els percentatges, s'ha tingut en compte que l'element de més interès per degradar el colorant Orange II és el manganès. Tot i que seria interessant estudiar l'ús del percentatge Mn₃₀Al₇₀ (30 % Mn i 70 % Al), en aquest estudi s'ha centrat únicament en els quatre percentatges de fracció molar esmentats.

La producció de les partícules metàl·liques consisteix en posar el material amb les proporcions adequades, dins d'un molí d'alta energia amb un cilindre de boles d'un material dur (8000M MIXER/MILL) en una atmosfera d'argó. S'ha deixat treballar el molí durant 30 hores sense incloure els intervals d'espera (5 minuts per cada 10 minuts treballats).

Els potencials estàndards de reducció (E_0) del manganès i l'alumini a una temperatura de 25 °C són, respectivament, -1,18 V i -1,68 V. Un alt potencial de reducció indica una bona capacitat per decolorar. De la mateixa manera, l'alumini presenta una tendència a oxidar-se superior a la del manganès.

3.2 Protocol experimental

3.2.1 Estudi I

3.2.1.1 Tractament de degradació del colorant

Es va estudiar la cinètica de degradació de l'aigua colorada amb Orange II amb quatre aliatges diferents de Manganès-Alumini: Al, $Mn_{50}Al_{50}$, $Mn_{70}Al_{30}$ i Mn.

Primer de tot, es va preparar la solució amb el colorant Orange II. En tots els experiments s'ha utilitzat una concentració de 40 mg de colorant per litre d'aigua destil·lada. El pes del colorant en pols s'ha mesurat amb una balança de precisió.

En segon lloc, es va pesar la quantitat de PM (Al, $Mn_{50}Al_{50}$, $Mn_{70}Al_{30}$ o Mn) desitjada amb la mateixa balança de precisió. En tots els assajos s'ha utilitzat una concentració de 0,2 mg PM/mL de solució amb colorant, però amb diferents volums.

Els assajos de degradació es van realitzar en vasos de precipitats, a temperatura ambient (25 ± 2 °C) i sobre un agitador magnètic amb agitació constant (400-500 rpm). Des del moment en què s'abocaven les PM a la solució amb Orange II es prenen mostres (aproximadament 5 mL) a diversos intervals de temps (0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 i 60 minuts) amb una xeringa i un filtre Titan 3™ (Thermo Fisher Scientific) de fibra de vidre, 1.2 µm de mida del porus i 30 mm de diàmetre (Figura 3-1).

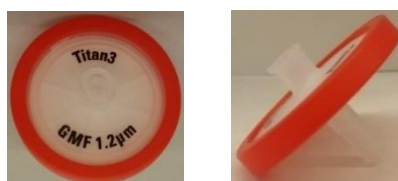


Figura 3-1. Filtre de fibra de vidre Titan 3™

De cada mostra es va analitzar l'absorbància amb un Espectrofotòmetre UV-Vis (UV-2600) (Figura 3-2). Aquest instrument mesura la transmissió (T), la qual es pot definir com la fracció de llum que passa a través d'una mostra (I), a una longitud d'ona específica (λ), si la mostra és il·luminada amb una llum incident (I_0) (Equació 3-1). La transmissió es pot relacionar amb l'absorbància (A) amb l'Equació 3-2. L'absorbància es pot definir com la quantitat de llum absorbida per la solució i serà proporcional a la concentració de la molècula que absorbeix la llum, en aquest cas el colorant, segons la llei de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 3-1$$

$$A = -\log(T) \quad 3-2$$



Figura 3-2. Espectrofotòmetre UV-Vis (UV-2600)

Complementàriament l'espectrofotòmetre es va utilitzar el programa UVprobe software per mesurar l'absorbància. Aquest es va configurar de manera que mesurés a un pas de 1 nm de longitud d'ona entre 200 i 800 nm. Abans d'iniciar cada assaig es va fer un blanc amb aigua destil·lada ("baseline") per tenir un punt de referència per la resta de mesures.

Tal i com s'ha dit anteriorment, a l'hora de prendre mostra durant l'assaig de decoloració es va fer servir un filtre. Per tal de justificar la necessitat de fer-ne ús es va realitzar un anàlisi de l'absorbància d'una mostra de solució sense decolorar, amb i sense filtrat, i d'una mostra decolorada, també amb i sense filtrat. El resultat d'aquest experiment es pot observar a la Figura 3-3.

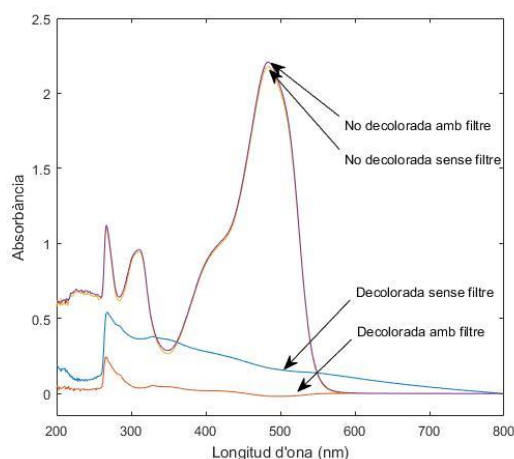


Figura 3-3. Anàlisi d'absorbància de solució decolorada i no decolorada; amb i sense filtre

En el cas de la mostra sense decolorar, és a dir, només la solució d'aigua destil·lada amb Orange II, es pot veure que l'ús de filtre no produeix canvis significatius en la mesura de l'absorbància. Això descarta que el filtre absorbeixi colorant i per tant pugui afectar els resultats. En canvi, en la mostra decolorada, si que hi ha una gran diferència que justifica la necessitat d'usar filtre. Aquesta diferència es deu a la presència de les PM o altres productes produïts durant la

degradació del colorant. Aquest resultat coincideix amb la informació bibliogràfica recopilada. Alguns autors també han fet servir filtre [17] [18] mentre que altres centrifugaven la mostra per retirar les PM i el sobrenedant abans de realitzar la mesura [19] [20] [9].

Per tal de relacionar l'absorbància mesurada amb la concentració de colorant es va utilitzar la corba de calibratge que es mostra a la Figura 3-4 [21]. El pic de l'absorbància a 485 nm correspon al màxim d'absorció de la molècula d'Orange II. La corba de la figura permet transformar els resultats d'absorbància en concentració de colorant encara actiu.

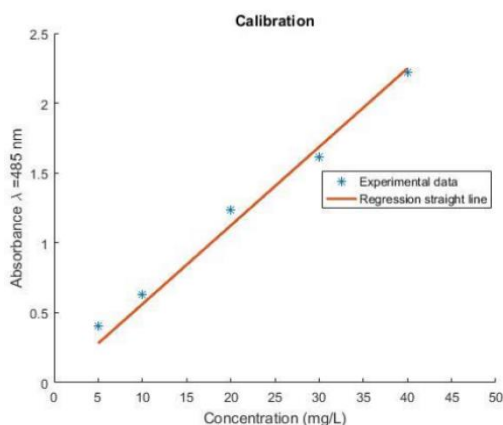


Figura 3-4. Recta de calibratge ($R^2=0.9826$; $f(x)=0.0562x$).

En tots els assajos de decoloració es van fer un mínim de tres rèpliques. Es va anotar la temperatura a la qual es van realitzar però no es va modificar en aquest estudi. El pH no s'ha modificat i la seva evolució durant el tractament no s'ha tingut en compte.

Perquè serveixi com a exemple visual, a la Figura 3-5 es pot veure una mostra de solució d'aigua destil·lada amb colorant Orange II dissolt (esquerra) i una mostra de la mateixa aigua un cop realitzada la decoloració, amb una degradació total del colorant present.

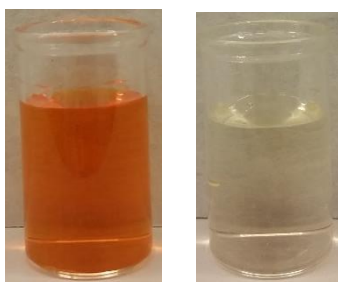


Figura 3-5. Mostra de la solució amb colorant Orange II abans del tractament de decoloració (esquerra) i després (dreta) del tractament amb PM $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ amb una concentració de 50mg/100mL de solució.

3.2.1.2 Anàlisi de les partícules de MnAl

Per tal d'estudiar la morfologia i composició d'elements de la superfície dels diferents aliatges estudiats (Mn, Al, $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ i $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$), es va utilitzar la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) amb anàlisi composicional mitjançant energia dispersiva de rajos X (EDX) usant l'equip Phenom

XL (Phenom World) (Figura 3-6) del Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de la UPC, situat al Campus Diagonal-Besòs.



Figura 3-6. Microscopi electrònic de rastreig Phenom XL (Phenom World)

Per procedir a l'anàlisi es van dipositar les PM sobre un adhesiu de carboni (Figura 3-7). Un cop introduïdes al instrument es feia el buit. De cada composició de PM es van realitzar imatges a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000. Les condicions de l'estudi van ser a un voltatge de 10 kV pel zoom x175 i a 15 kV pels altres. L'anàlisi composicional també es va fer a 15 kV.

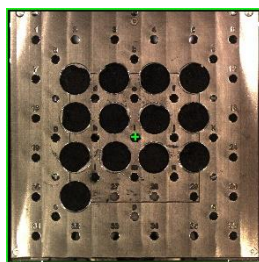


Figura 3-7. Mostres de PM sobre adhesius de carboni, preparades per l'anàlisi SEM

La superfície específica és un factor molt important en l'anàlisi de la cinètica d'aquest procés, ja que com més superfície tinguin les PM més punts de reacció estaran disponibles per interactuar amb el colorant. Amb l'objectiu d'investigar-ho, es van realitzar mesures de la superfície específica de les mostres de Mn, Al i $Mn_{70}Al_{30}$ mitjançant anàlisi BET. Aquest mètode permet determinar la superfície d'un sòlid basant-se en l'adsorció d'un gas inert (N_2) a baixa temperatura. Les mesures es realitzaren en un equip de la marca Micrometrics al Departament de Ciència de Materials i Metal·lúrgia de la UPC.

3.2.2 Estudi II

3.2.2.1 Tractament de degradació del colorant

L'objectiu de l'Estudi II era estudiar l'eficiència de degradació del colorant Orange II mitjançant PM recuperades de cicles anteriors i rentades seguint diferents metodologies. En base a les conclusions de l'Estudi I, només es van utilitzar les partícules amb composició $Mn_{70}Al_{30}$ per realitzar aquesta segona investigació. Ja que, com es veurà més endavant, són les que presenten una eficiència més gran en el procés de decoloració.

Per cicle s'entén cada assaig de degradació en què unes PM específiques han participat. Per cada tipus de rentat es van realitzar 3 cicles, a més del primer cicle el qual es va efectuar amb les PM directament produïdes. Per cada cicle i tipus de rentat es van fer un mínim de tres rèpliques. A més, es van realitzar els 4 cicles de decoloració amb partícules recuperades però no rentades

Per realitzar els assajos es va seguir la mateixa metodologia que a l'Estudi I, amb la diferència que en comptes de descartar les PM utilitzades aquestes eren recuperades.

3.2.2.2 Recuperació de les partícules

Després de cada assaig de decoloració, la solució amb les PM dins es va deixar precipitar durant 24-48 hores. Per tal d'assegurar que la diferència de temps que es deixava precipitar no influenciava significativament en l'eficiència posterior de les PM, es van realitzar assajos de decoloració amb PM que havien estat en la solució 24 i 48 hores. El resultat un cop mesurada l'absorbància van ser gairebé idèntics.

Posteriorment a la precipitació, es va retirar el sobrenedant amb una pipeta i un pipum. El contingut líquid restant es va extreure per evaporació col·locant el vas de precipitats amb el precipitat sobre la placa calefactora de l'agitador magnètic. L'últim pas va ser mesurar la quantitat de partícules recuperades amb la balança de precisió per tal de portar un control.

3.2.2.3 Rentat de les partícules

Es van usar tres reactius diferents per rentar les partícules: etanol, acetona i aigua destil·lada amb pH=3. Els rentats es van fer un cop es recuperaven les PM després de cada cicle de decoloració.

Per fer el rentat amb etanol, es van fer servir 0,2 mL d'etanol al 96 % per cada 1 mg de PM recuperades. Es deixava en contacte durant 4 hores i posteriorment es treia el sobrenedant amb pipeta i pipum; la resta de líquid present es treia per evaporació sobre la placa calefactora de l'agitador magnètic.

Per una altra banda, els rentats amb acetona al 99,5 % i aigua destil·lada amb pH 3 es van realitzar amb agitació; tots dos van seguir la mateixa metodologia. Es van afegir 0,4 mL del reactiu corresponent per cada 1 mg de PM recuperades. Es van mantenir a agitació constant (300 rpm) amb l'agitador magnètic durant 2 hores. A continuació es deixava precipitar durant 1 hora. Les partícules es recuperaven de la mateixa manera que al rentat amb etanol, per evaporació.

El pH de l'aigua destil·lada és 7. Per ajustar el pH a 3, es va usar un pHmetre degudament calibrat i àcid clorhídric (HCl).

3.2.2.4 Anàlisi de les partícules

Igual que en el primer estudi, es va analitzar la morfologia i composició de les PM amb el SEM al Campus Diagonal-Besòs de la UPC. Les PM estudiades van ser aquelles obtingudes després del primer i tercer cicle-rentat (Figura 3-8). Cal especificar que es van analitzar les PM un cop fet el rentat i no després de recuperar-les. Es va fer aquesta elecció per tal de comparar la morfologia i composició després de ser recuperades i, en alguns casos rentades, amb la seva eficiència de degradació en el següent cicle.



Figura 3-8. PM analitzades amb el SEM al Campus Diagonal-Besòs: no rentat (cicles 1-3), etanol (cicles 1-3), acetona (cicles 1-3) i pH 3 (cicles 1-3)

3.2.3 Estudi III

3.2.3.1 Tractament de degradació del colorant

En l'Estudi III es va estudiar la influència de la temperatura en la degradació del colorant Orange II per mitjà de PM. Amb aquesta finalitat, es va seguir la mateixa metodologia de tractament que als altres dos estudis però a tres temperatures diferents: temperatura ambient (25 ± 2 °C), 35 i 45 °C. Per modificar la temperatura es va fer servir la placa calefactora de l'agitador magnètic mentre la solució estava en agitació.

3.3 Anàlisi de dades

L'estudi de la cinètica de degradació del colorant Orange II s'ha realitzat analitzant les dades obtingudes amb l'espectrofotòmetre, usant els programes Excel i Matlab.

S'ha partit del pic d'absorbància a 485 nm. En funció a l'absorbància a aquest pic i utilitzant l'equació de la corba de calibratge mostrada a la Figura 3-4 ($y=0.0652 \cdot x$) s'ha calculat la concentració a cada interval de temps. Posteriorment s'ha fet la mitja del conjunt de repeticions per tal de fer la corba de la cinètica de degradació. S'ha agafat com a mesura d'error experimental la desviació estàndard respecte la mitjana.

Per estudiar i comprendre la cinètica de reacció s'han definit dos paràmetres clau: el temps característic de reacció (τ) i l'energia d'activació (E_a).

Per determinar la τ de cada reacció, s'ha realitzat un ajust de la cinètica utilitzant l'Equació 3-3. La C_{sat} (concentració de saturació) s'ha definit com a zero quan s'ha assolit una decoloració del 100% i, en els casos en què no tot el colorant s'ha degradat, el valor de la concentració un cop ha finalitzat el temps de l'experiment.

$$C(t) = C_{sat} + (C(t_0) - C_{sat}) \cdot e^{-t/\tau} \quad 3-3$$

Un cop determinat el valor teòric de concentració a cada instant de temps, i calculat l'error quadràtic entre el valor teòric i l'experimental, s'ha utilitzat el funció Solver del programa Excel, per determinar el valor de τ que minimitza la diferència entre el model (Equació 3-3) i l'experiment. Per cada cas s'ha realitzat un segon ajust on la minimització depenia de dos variables: el temps característic de reacció i la concentració de saturació. S'han comparat els dos ajusts i escollit el que més s'apropava a la realitat en cada cas.

En l'estudi III, un cop obtinguda la τ de cada reacció, s'ha determinat l'energia d'activació (E_a) amb l'equació d'Arrhenius (Equació 3-4). Aquest paràmetre indica la sensibilitat de la reacció al canvi de temperatura.

$$\tau = \tau_o \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 3-4$$

S'ha elaborat una gràfica on s'hi representava el logaritme de τ multiplicat per la quantitat en massa de PM usades ($\ln(\tau \cdot m)$) en funció de la inversa de la temperatura ($1/T$) en K. El producte entre el pendent de la recta resultant de la gràfica i la constant dels gasos ideals ($R=8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$), és el valor de l'energia d'activació en J/mol.

4. Resultats i discussió

4.1 Estudi I

4.1.1 Tractament de degradació del colorant Orange II

El detall de les condicions de tots els assajos realitzats en aquest estudi es pot veure a l'Annex I.

Seguint el disseny experimental explicat s'han obtingut els espectres d'absorbància de degradació del colorant Orange II amb els quatre tipus de PM: Al, $Mn_{50}Al_{50}$, $Mn_{70}Al_{30}$ i Mn. Les figures Figura 4-1, 4-2, 4-3 i 4-4 són exemples representatius dels espectres obtinguts durant els assajos.

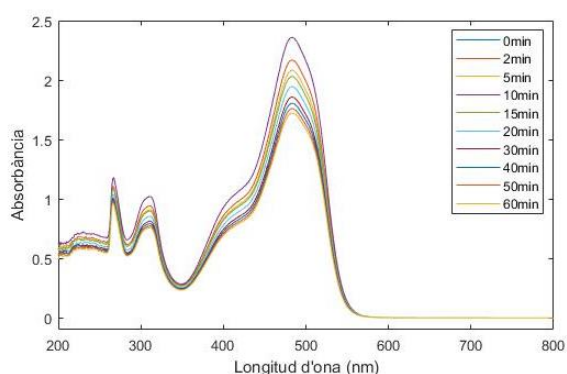


Figura 4-1. Degradació del colorant Orange II amb PM **Al**

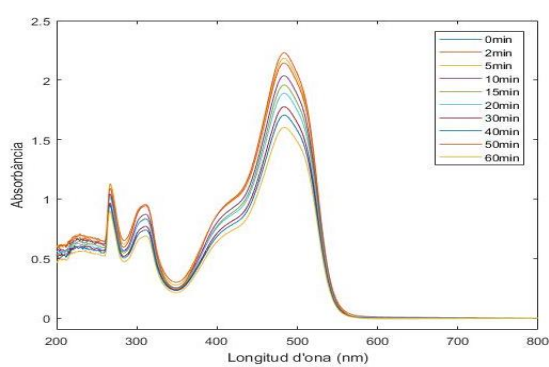


Figura 4-2. Degradació del colorant Orange II amb PM **$Mn_{50}Al_{50}$**

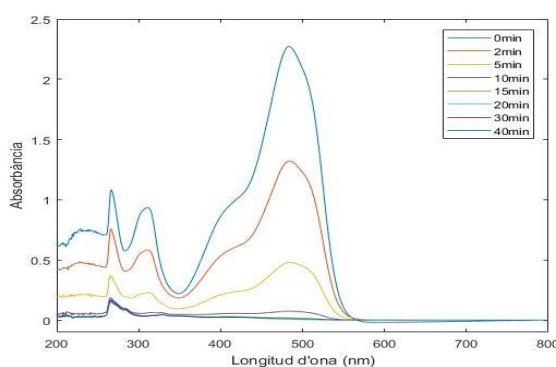


Figura 4-3. Degradació del colorant Orange II amb PM **$Mn_{70}Al_{30}$**

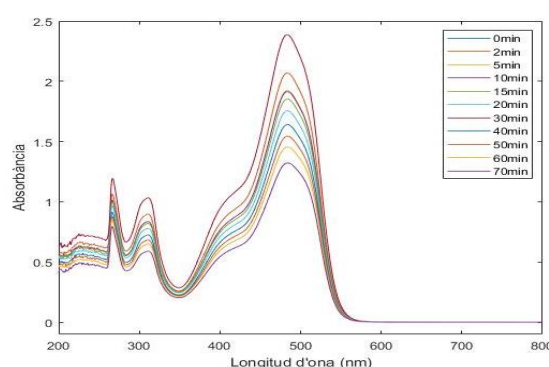


Figura 4-4. Degradació del colorant Orange II amb PM **Mn**

A partir d'aquestes dades s'ha realitzat l'ajust per tal de construir la Figura 4-5, on es poden veure els punts experimentals amb el corresponent error i la cinètica ajustada seguint l'Equació 3-3 per les reaccions de decoloració. Com s'ha dit anteriorment, els punts experimentals corresponen a la mitjana de com a mínim tres assajos. Es pot observar que la composició de PM més eficient per decolorar l'aigua amb Orange II és $Mn_{70}Al_{30}$; amb elles s'assoleix una decoloració del 100 % al voltant dels 20 minuts de reacció. En canvi, amb cap de les altres PM

s'aconsegueix una degradació total del colorant. Les PM de manganès són les següents en obtenir més eficiència, tot i que només s'assoleix un 45 % de decoloració al cap de 60 minuts. Les partícules d'alumini són les que han mostrat una eficiència més baixa; del 28 % en el mateix temps.

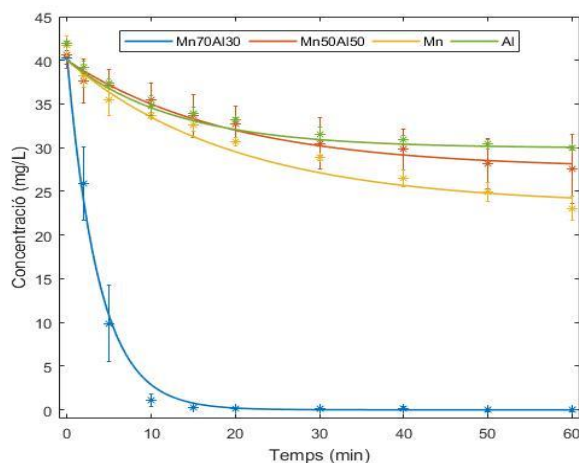


Figura 4-5. Cinètica de decoloració obtinguda experimentalment (* mitjana i |—| error) i els corresponents ajusts mitjançant el model de l'Equació 3-3 (—) amb una concentració de 50 mg PM/100 mL solució

Així com la concentració mínima que s'assoleix amb les PM $Mn_{50}Al_{50}$ es troba a mig camí entre la que s'assoleix amb només manganès i només alumini, en augmentar el percentatge de manganès a un 70 % el canvi és molt radical. Així doncs, la formació de les partícules entre els dos metalls mitjançant aliatge mecànic produeix un nou material amb una capacitat de degradació del colorant molt més elevada.

S'ha elaborat una figura on es presenta la inversa de τ , el temps característic de reacció, i la concentració de saturació, en funció del percentatge de manganès que tenien les PM (Figura 4-6). La línia que uneix els punts té l'objectiu de mostrar visualment la tendència, no mostra la tendència real ja que només s'hi dibuixen quatre punts. Una concentració de saturació molt baixa i un temps de reacció curt són les característiques desitjades, ja que volem que la reacció sigui ràpida i s'assoleixi una concentració final de colorant baixa o nul·la. Les PM que mostren aquestes característiques són les $Mn_{70}Al_{30}$.

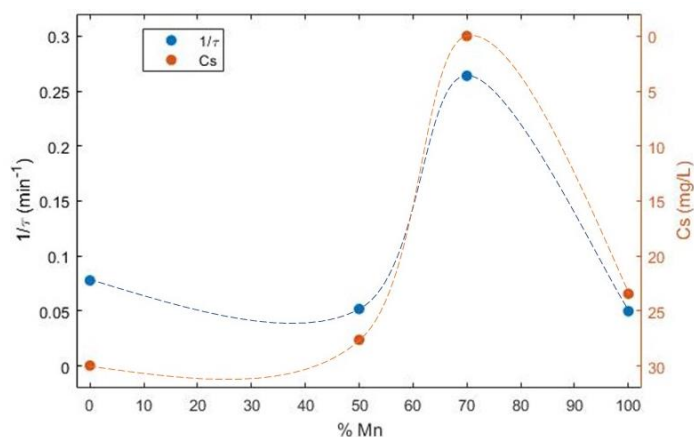


Figura 4-6. Concentració de saturació (C_s) i inversa del temps característic de reacció ($1/\tau$) en funció del % de manganès

La concentració de saturació al final de l'assaig disminueix a mesura que augmenta el contingut de manganès en les PM, assolint el mínim al 70 % i augmentant en arribar a aquest punt. Pel que fa al temps de reacció, les PM $Mn_{50}Al_{50}$ i Mn són les que obtenen un valor més baix, 0.052 i 0.048 s^{-1} respectivament.

4.1.2 Anàlisi de les partícules

A les Figura 4-7, 4-8, 4-9 i 4-10 es poden veure els resultats del SEM per estudiar la morfologia de la superfície de les PM de les diverses composicions. Per cada composició de PM es van fer tres imatges.

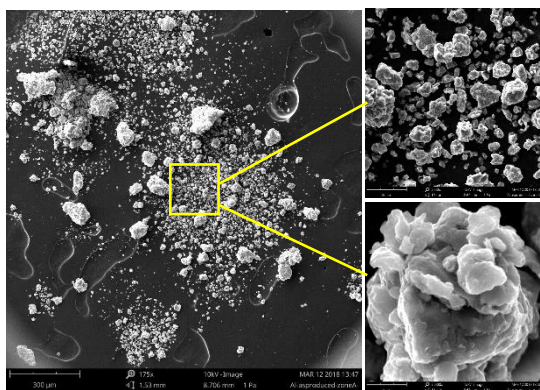


Figura 4-7. SEM de la morfologia de les PM Al a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000

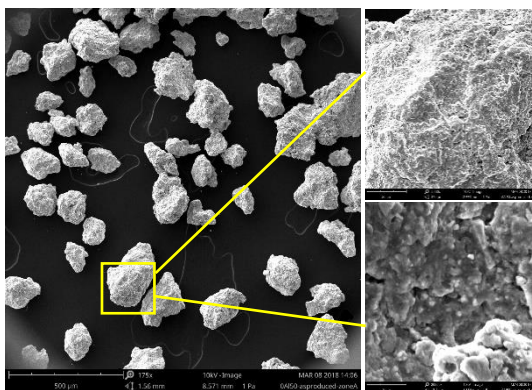


Figura 4-8. SEM de la morfologia de les PM $Mn_{50}Al_{50}$ a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000

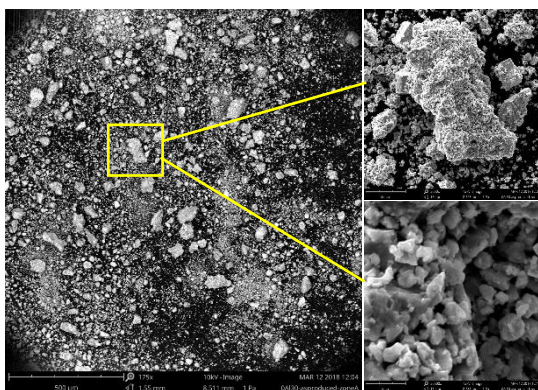


Figura 4-9. SEM de la morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000

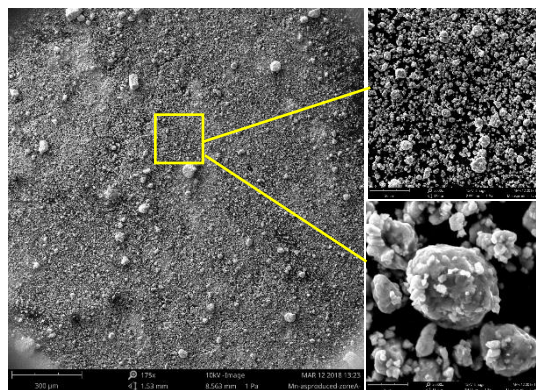


Figura 4-10. SEM de la morfologia de les PM Mn a tres augments diferents: x175, x2000 i x20000

Pel que fa a la uniformitat de les PM dins d'una mateixa composició, es pot veure que les $Mn_{50}Al_{50}$ són les que mostren un major grau d'uniformitat; la mida de les partícules es força similar. Els altres tres tipus de PM mostren menor grau. Les PM de manganès són les més petites i les partícules de $Mn_{70}Al_{30}$ i Al són força similars entre elles. Pel que fa a la superfície, es pot observar que totes elles tenen una àrea rugosa. Però es podrien classificar segons la seva rugositat de la següent manera: $Mn_{70}Al_{30} > Mn_{50}Al_{50} > Al > Mn$.

Per una altra banda, l'eficiència de degradació pot estar relacionada amb la distribució del manganès, l'alumini i l'oxigen sobre la superfície. És interessant veure si aquests elements estan distribuïts homogèniament i si el percentatge atòmic correspon amb el percentatge escollit durant la creació de les PM. Amb aquest objectiu s'analitzaren les composicions de les partícules mitjançant espectroscòpia de raigs X dispersats (EDS en anglès) en el mateix microscopi electrònic. Els resultats es mostren a les figures 4-11, 4-13, 4-15 i 4-16.

Amb aquest anàlisi, s'ha pogut observar un elevat contingut de carboni en totes les mostres analitzades, majoritàriament distribuït al voltant de la partícula. Per tant, es pot concloure que correspon només al senyal provinent de l'adhesiu de carboni utilitzat per fixar la mostra de partícules. Per aquest motiu, en els posteriors resultats no es farà menció al carboni, tot i ser present.

A la Figura 4-11 hi ha l'anàlisi de les partícules $Mn_{70}Al_{30}$. Es pot observar que hi ha oxigen (blau) sobre la superfície distribuït de manera homogènia; la partícula està com a mínim parcialment oxidada. El manganès (magenta) i l'alumini (taronja) també estan distribuïts homogèniament.

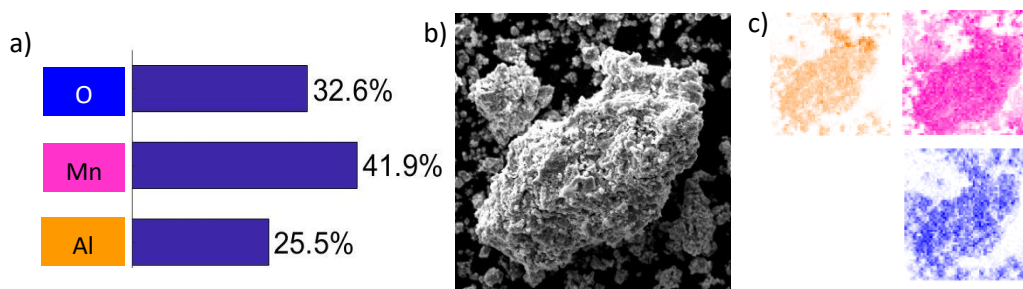


Figura 4-11. Anàlisi composicional de les PM $Mn_{70}Al_{30}$. a) Percentatge atòmic dels elements presents en la mostra. b) Imatge d'una partícula de 244 μm . c) Alumini (taronja), manganès (magenta) i oxigen (blau) a la superfície de la partícula de la imatge b.

Tenint únicament en compte el manganès i l'alumini, el seu percentatge és 62.2 % i 37.8 %, respectivament. S'apropa bastant al percentatge que es perseguia, 70 % (Mn) i 30 % (Al). Però ja que això és únicament l'anàlisi d'una partícula, per assegurar que aquest percentatge és real s'ha fet l'anàlisi composicional de cinc punts diferents, la mitjana i error dels quals es pot observar a la Figura 4-12.

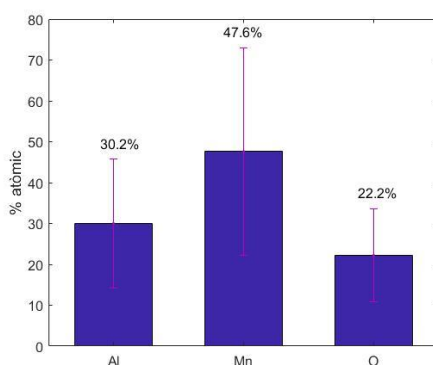


Figura 4-12. Mitjana i error del percentatge atòmic de Mn, Al i O de cinc punts de la mostra $Mn_{70}Al_{30}$

Tornant a tenir en compte únicament el manganès i l'alumini, el percentatge atòmic d'aquests elements és, respectivament, 61.2 i 38.8 %. Aquest resultat és molt aproximat a l'obtingut amb el mapa composicional i al perseguit a l'hora d'elaborar les partícules.

A la Figura 4-13 es pot veure l'anàlisi composicional de les PM $Mn_{50}Al_{50}$. El manganès (magenta) i l'alumini (taronja) estan distribuïts homogèniament, i l'oxigen a la superfície torna a estar present.

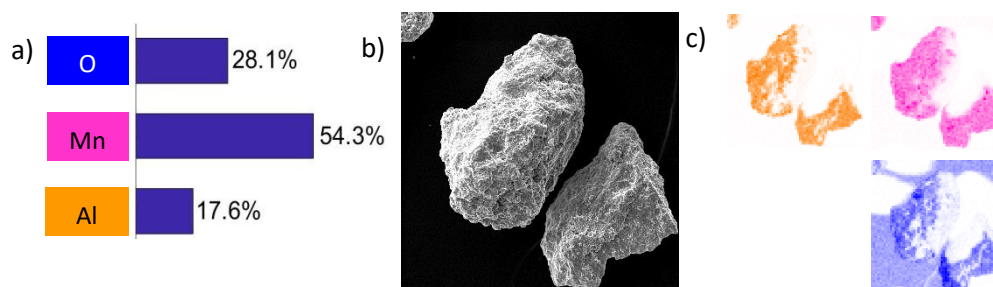


Figura 4-13. Anàlisi composicional de les PM $Mn_{50}Al_{50}$. a) Percentatge atòmic dels elements presents en la mostra. b) Imatge d'una partícula de 395 µm. c) Alumini (taronja), manganès (magenta) i oxigen (blau) a la superfície de la partícula de la imatge b.

Pel que fa a la relació entre el manganès i l'alumini, el percentatge entre ells dos és del 75.5 % i 24.5 %, respectivament. La proporció és allunyada del que es buscava. També s'han analitzat diversos punts sobre la partícula (Figura 4-14).

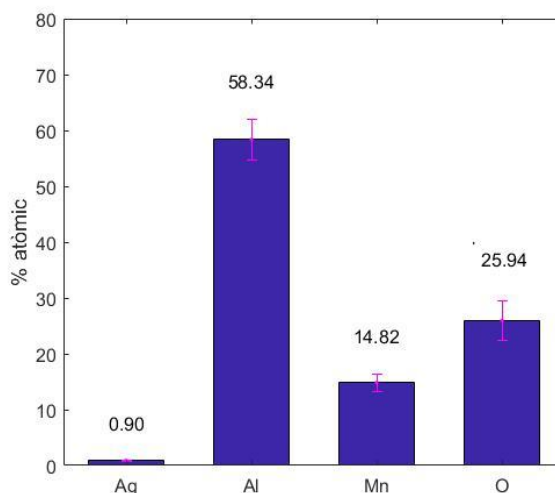


Figura 4-14. Mitjana i error del percentatge atòmic de Mn, Ag, Al i O de tres punts de la mostra $Mn_{50}Al_{50}$

El percentatge atòmic entre el manganès i l'alumini és 20,3 i 79,7 %, respectivament. Aquest percentatge és similar al ja trobat amb el mapa, però molt allunyat del que es buscava a l'hora d'elaborar les PM. També cal destacar que s'ha detectat la presència de plata, tot i que el percentatge atòmic és molt baix, del 0,9 %. La seva presència pot ser causa d'una contaminació a l'hora de confeccionar les mostres o a l'hora de preparar-les per al SEM.

A la Figura 4-15, es pot apreciar el repartiment homogeni del manganès (magenta) sobre la partícula. També es pot veure una gran quantitat d'oxigen (oxigen), el 33.6 %, la qual cosa indica que la superfície està com a mínim parcialment oxidada.

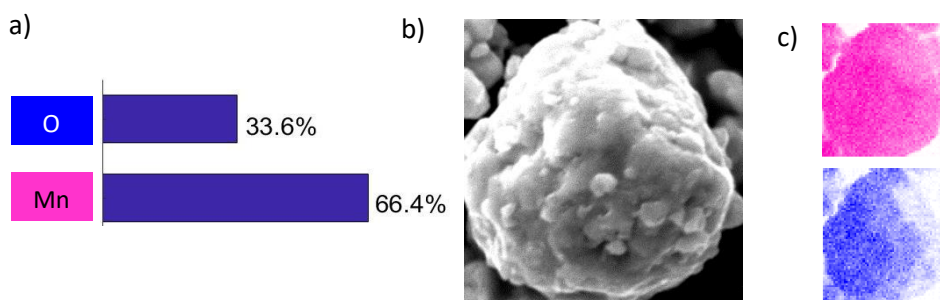


Figura 4-15. Anàlisi composicional de les PM Mn. a) Percentatge atòmic dels elements presents en la mostra. b) Imatge d'una partícula de 13.4 µm. c) Manganès (magenta) i oxigen (blau) a la superfície de la partícula de la imatge b.

En el cas de les PM d'alumini (Figura 4-16), l'oxigen també està present en abundància, constituint el 28.1 % del percentatge atòmic. Pel que fa a l'alumini, suposa el 63.5 %. Aquest element no sembla estar distribuït de manera homogènia a la superfície de les partícules, indicant que hi ha zones de les partícules més oxidades que d'altres. També cal remarcar la presència de manganès (magenta) en un 8.4 %. Donat que aquestes partícules són d'alumini, no haurà d'estar present el manganès. La seva presència pot ser a causa d'una contaminació a l'hora d'elaborar les partícules o bé a l'hora de preparar les mostres pel SEM.

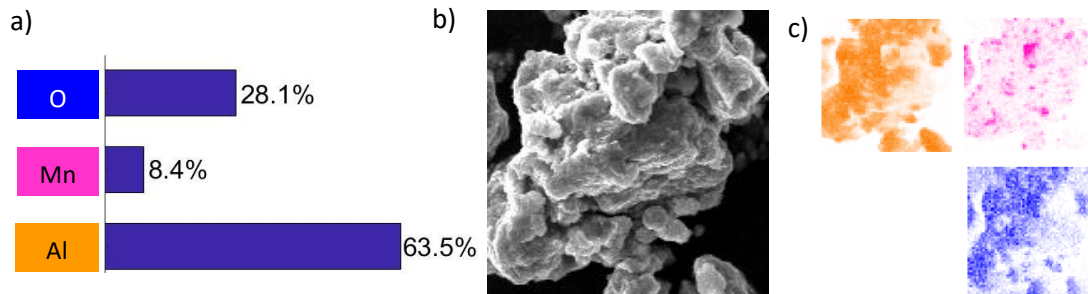


Figura 4-16. Anàlisi composicional de les PM Al. a) Percentatge atòmic dels elements presents en la mostra. b) Imatge d'una partícula de 168 µm. c) Alumini (taronja), manganès (magenta) i oxigen (blau) a la superfície de la partícula de la imatge b.

A partir de l'anàlisi de la composició superficial de les partícules de les 4 composicions podem remarcar un resultat principal. Tot i que tant les partícules de $Mn_{70}Al_{30}$ i les de $Mn_{50}Al_{50}$ han estat produïdes mitjançant el mateix protocol d'aliatge mecànic, les primeres presenten una composició homogènia dels dos elements bastant pròxima a la composició general introduïda. Mentre que les segones presenten composicions heterogènies entre una partícula i una altra, amb partícules majoritàriament compostes per alumini (com en la Figura 4-13) la i altres amb més concentració de manganès.

També cal tenir en consideració que l'anàlisi composicional BET en proporciona informació qualitativa i no quantitativa ja que les superfícies analitzades no són planes i la detecció

d'elements es perd es zones de molta pendent. Tanmateix, aquest anàlisi serveix per fer un anàlisi qualitatiu per veure quina és la tendència.

Com ja s'ha dit, paràmetres importants per analitzar la reacció de degradació del colorant per mitjà de PM són la morfologia i mida de la partícula. La morfologia i mida de partícula determinen la superfície específica, que indica la quantitat d'àrea disponible per interactuar amb el colorant. Els resultats de l'anàlisi BET per les partícules $Mn_{70}Al_{30}$, Al i Mn es pot veure a la Taula 4-1.

Taula 4-1. Àrea superficial de les partícules $Mn_{70}Al_{30}$, Al i Mn, resultat de l'anàlisi BET

PM	Àrea superficial (m^2/g)
Al	1.1106
$Mn_{70}Al_{30}$	0.5653
Mn	0.9285

Es pot observar que les partícules que mostren una major superfície específica per gram de material són les d'alumini, mentre que les que presenten la menor superfície són les de $Mn_{70}Al_{30}$. Aquest fet concorda amb el que s'havia observat anteriorment, que les PM $Mn_{70}Al_{30}$ tenien una mida més gran i, per tant, menor superfície específica. Per relacionar la influència d'aquest paràmetre amb la capacitat de degradació de les PM s'ha elaborat la Figura 4-17 on el temps característic de reacció i la concentració de saturació s'han normalitzat per la superfície específica. La línia que uneix els punts té l'objectiu de mostrar visualment la tendència, no mostra la tendència real ja que només s'hi dibuixen quatre punts.

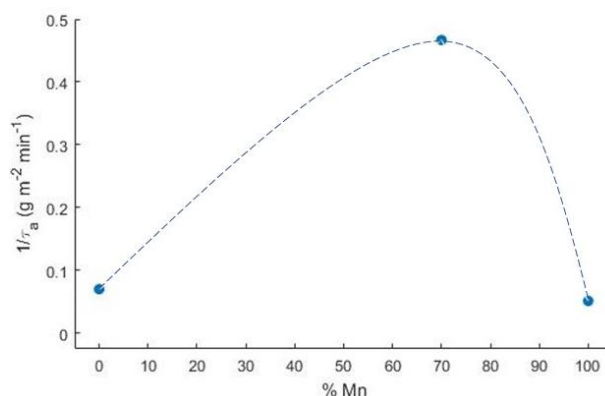


Figura 4-17. Temps característic de reacció (τ) en funció del percentatge de manganès de les PM

En aquesta gràfica el temps de reacció ($\tau_a = \tau \cdot a$) normalitzat per la superfície específica (a) permet valorar quin és l'efecte intrínsec del material. Es pot observar que les PM $Mn_{70}Al_{30}$ tenen un temps de reacció normalitzat encara més diferenciat respecte al temps de reacció mostrat a la Figura 4-. Les que tenen un temps de reacció més llarg continuen sent les partícules d'alumini, tot i que la mostra tingui una major àrea per interaccionar.

Els resultats conjunts de les anàlisis de microscòpia, de composició química i de superfície específica indiquen que el procés d'aliatge mecànic en el cas de la composició $Mn_{70}Al_{30}$ genera un material amb una capacitat intrínseca de degradació del colorant molt més elevada que la

dels elements Mn i Al per separat. Aquesta capacitat de reacció no es deu a una superfície específica més gran, sinó a un mecanisme diferent on la reactivitat de l'alumini i el manganès es potencien mútuament en trobar-se distribuïts homogèniament dins les partícules formant, probablement, una dissolució sòlida o una fase intermetàl·lica. El fet que per les partícules de $Mn_{70}Al_{30}$ s'obtingui el temps de reacció més curt, tot i tenir la superfície específica més gran, és un factor positiu, ja que indica que el mateix material fabricat en partícules de mida més petita encara reaccionaria de forma més eficient. Això es podria aconseguir de forma senzilla, per exemple, augmentant el temps de mòlta durant el procés de l'aliatge mecànic.

Resum Estudi I

L'objectiu de l'estudi I era comprovar l'eficiència de degradació del colorant Orange II fent servir quatre aliatges diferents de partícules metàl·liques de manganès i alumini: Al (100% Al), $Mn_{50}Al_{50}$ (50% Mn i 50% Al), $Mn_{70}Al_{30}$ (70% Mn i 30% Al) i Mn (100% Mn). S'han extret com a principals resultats que, tot i que totes quatre composicions són susceptibles de degradar aquest colorant, les més eficients són les de $Mn_{70}Al_{30}$. Aquestes han assolit un major percentatge de degradació (100%) amb un temps de reacció inferior, tot i que les PM utilitzades tenien una menor superfície específica.

4.2 Estudi II

4.2.1 Tractament de degradació del colorant Orange II

Els paràmetres experimentals i el nombre d'assajos realitzats en aquest estudi es poden veure a l'Annex 2 i 3.

Seguint el disseny experimental explicat a Materials i mètodes s'han obtingut els espectres d'absorbància de la cinètica de degradació del colorant Orange II amb PM de $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades i rentades de quatre maneres diferents. A partir d'aquestes dades s'ha realitzat l'ajust pertinent. A continuació es presentaran els resultats obtinguts, per separat, segons el mètode de rentat.

En primer lloc, a la Figura 4-18 és pot veure la cinètica de degradació durant quatre cicles, fent servir PM recuperades però no rentades. Es pot veure com del primer al segon cicle hi ha un canvi radical en la cinètica; a partir del segon la reducció és més atenuada però continua disminuint. Al quart cicle, l'eficiència de degradació és gairebé nul·la.

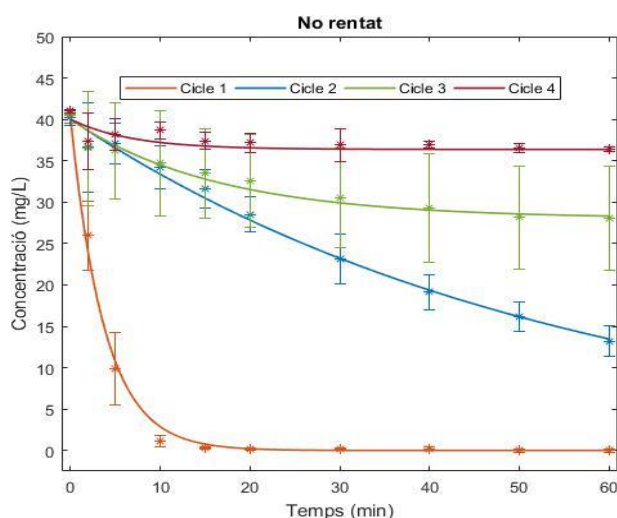


Figura 4-18. Cinètica de decoloració obtinguda experimentalment (* mitjana i |—| error) i els corresponents ajusts mitjançant el model de l'Equació 3-3 (—) amb PM no rentades i utilitzades durant quatre cicles

Per una altra banda, a les figures 4-19, 4-20 i 4-21 es pot veure la cinètica de degradació seguint els altres tres mètodes de rentat (amb etanol al 96%, acetona al 99.5% i amb aigua destil·lada amb pH=3). Seguint tots tres mètodes es pot observar una clara reducció en l'eficiència respecte el primer cicle, el qual s'havia fet amb les partícules tal qual produïdes.

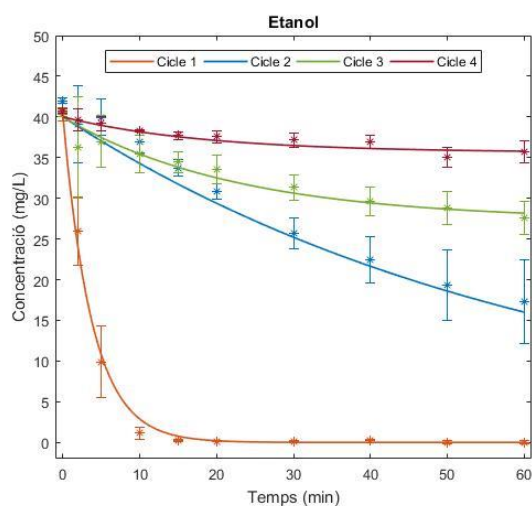


Figura 4-19. Cinètica de degradació amb PM rentades amb etanol i utilitzades durant quatre cicles

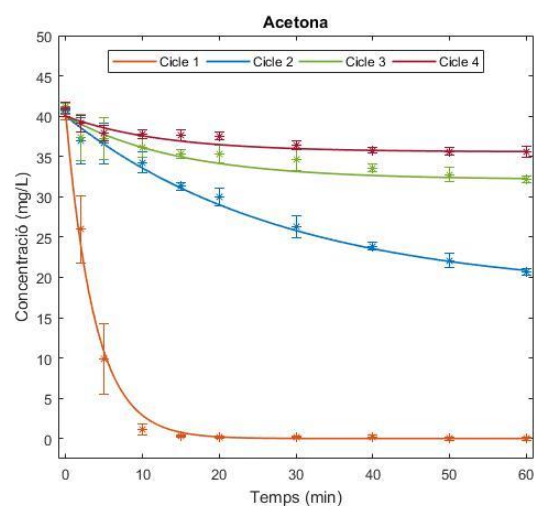


Figura 4-20. Cinètica de degradació amb PM rentades amb acetona i utilitzades durant quatre cicles

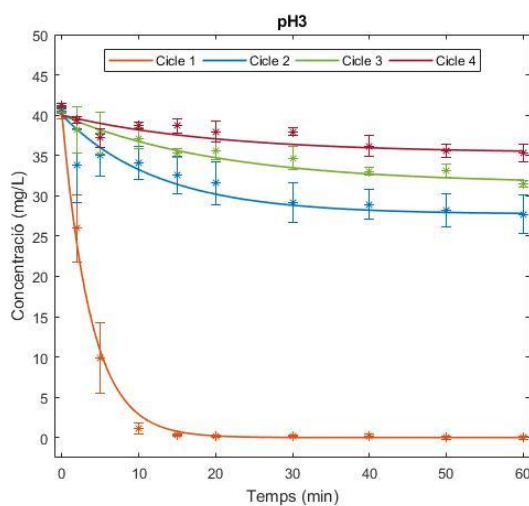


Figura 4-21. Cinètica de degradació amb PM rentades amb aigua destil·lada amb pH 3, i utilitzades durant quatre cicles

A la Figura 4-22 es mostra el percentatge de decoloració final (als 60 minuts d'assaig) per cadascun dels quatre cicles segons el mètode de rentat de les PM de $Mn_{70}Al_{30}$. Totes les rectes van en sentit decreixent i totes arriben a un percentatge similar de decoloració al quart cicle, del 12.5% de mitjana.

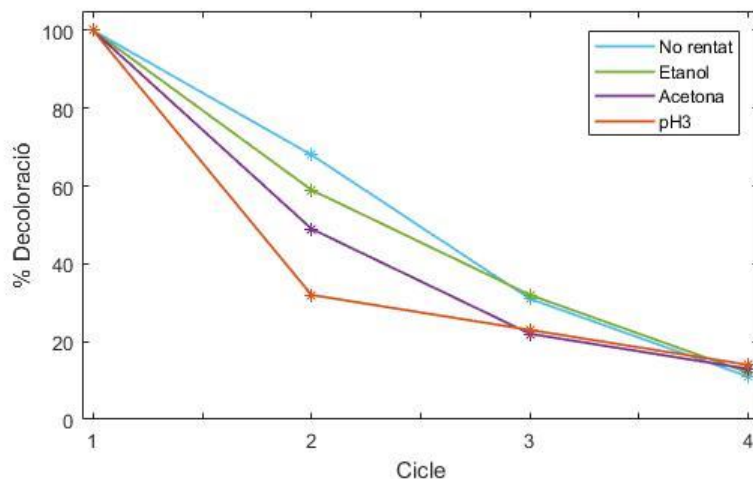


Figura 4-22. Percentatge de degradació del colorant per cada cicle de decoloració de 60 minuts segons el mètode de rentat utilitzat

També es pot observar que al segon cicle, l'ordre d'eficiència de degradació del colorant és: no rentat > etanol > acetona > pH 3. Tanmateix, al tercer cicle l'ordre canvia: etanol > no rentat > pH 3 > acetona. De totes maneres, cal esmentar que en aquest cicle la diferència de decoloració entre les partícules rentades amb etanol i les no rentades, i entre les rentades amb acetona i aigua destil·lada amb pH 3 és mínima.

4.2.2 Anàlisi de les partícules Mn-Al reutilitzades

L'estudi de la superfície s'ha basat en els resultats de microscòpia electrònica (SEMI per les PM utilitzades abans del segon i quart cicle de decoloració, després d'haver fet el rentat en tres dels casos. Aquestes imatges es compararan amb les de $Mn_{70}Al_{30}$ obtingudes a l'estudi I i amb els resultats de la cinètica de degradació.

Per procedir a l'anàlisi es farà de manera conjunta per simplificar els processos i en tres parts, analitzant: la mida de les partícules, la forma de la seva superfície i la seva composició.

Pel que fa a la mesura de les PM, s'ha elaborat les figures mostrades a continuació, en les quals es mostren imatges de les PM després del primer cicle de decoloració (i rentat si escau) i després del tercer cicle (i rentat si escau). La mida és un factor important ja que influenciarà en la superfície disponible per interactuar amb el colorant.

En el cas de les partícules recuperades però no rentades es pot observar que la mida de les partícules s'ha mantingut més o menys constant (Figura 4-23 i Figura 4-24).

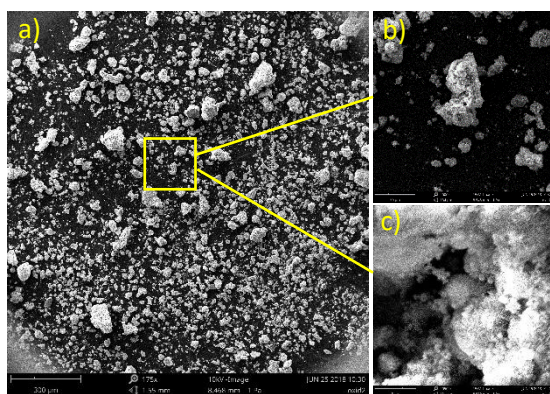


Figura 4-23. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració, a tres augments: x175 (a), x2000(b) i x20000 (c)

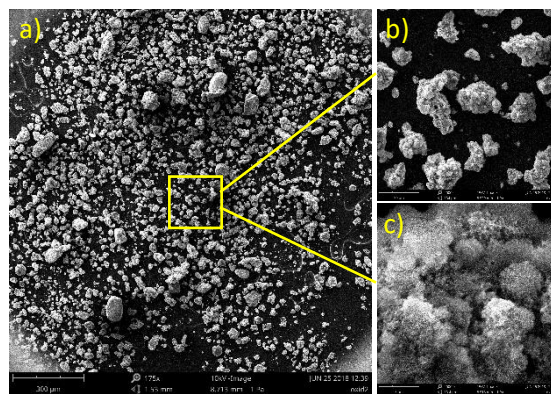


Figura 4-24. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del tercer cicle de decoloració, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x20000 (c)

En el cas de les partícules rentades amb etanol (Figura 4-25 i Figura 4-26), les PM després del tercer cicle presenten una mesura molt més homogènia que després del primer cicle. També caldria dir que semblen tenir una mida superior.

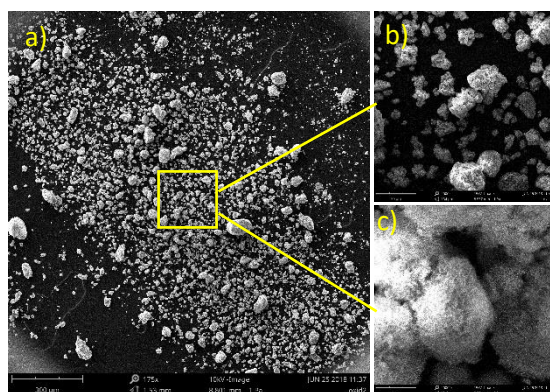


Figura 4-25. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració i rentades amb **etanol**, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x20000 (c)

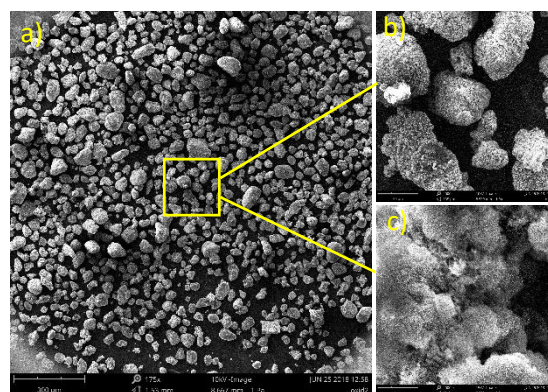


Figura 4-26. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del tercer cicle de decoloració i rentades amb **etanol**, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x20000 (c)

Pel que fa a les PM rentades amb aigua destil·lada amb pH 3 (Figura 4-27 i Figura 4-28) i les rentades amb acetona (Figura 4-29 i Figura 4-30), després del tercer cicle, totes dues presenten la mateixa mida i homogeneïtat de mesura que les rentades amb etanol. També sembla que són més grans que al primer cicle.

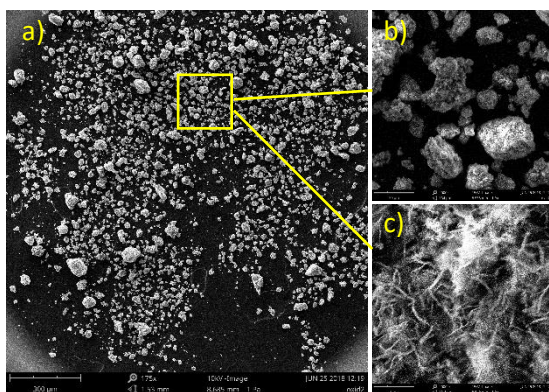


Figura 4-27. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració i rentades amb aigua destil·lada amb **pH3**, a tres augments d'enfoc: x175 (a), x2000 (b) i x20000 (c)

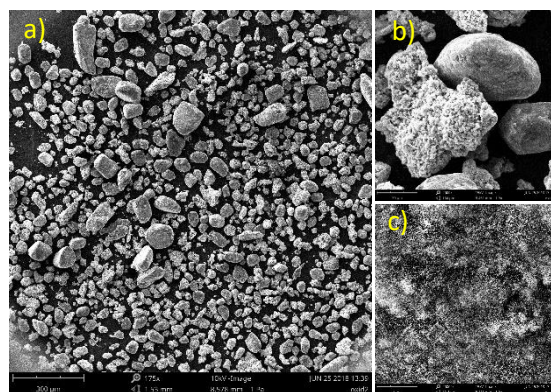


Figura 4-28. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del tercer cicle de decoloració i rentades amb aigua destil·lada amb **pH3**, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x20000(c)

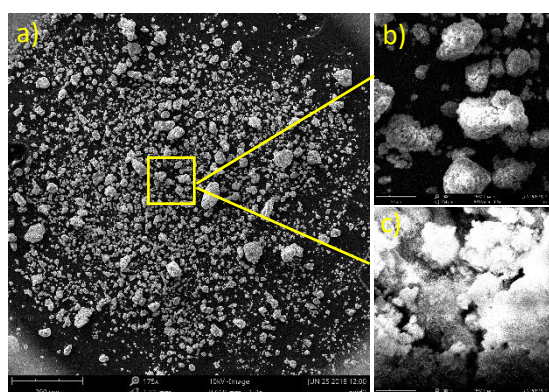


Figura 4-29. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del primer cicle de decoloració i rentades amb **acetona**, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x20000 (c)

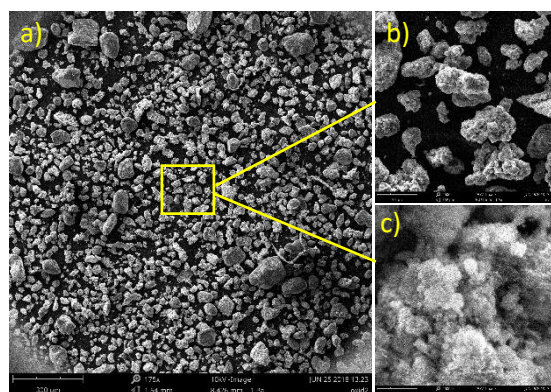


Figura 4-30. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ recuperades després del tercer cicle de decoloració i rentades amb **acetona**, a tres augments: x175 (a), x2000 (b) i x20000 (c)

Els rentats amb acetona i aigua amb pH 3 s'havien realitzat amb agitació durant dues hores. Una conseqüència podria haver estat una major degradació física i disminució de la mida. Però a partir d'aquest anàlisi es pot determinar que això no ha succeït.

Cal esmentar que entre les partícules rentades amb aigua a pH 3 s'ha observat una heterogeneïtat molt gran pel que fa a la forma de la superfície, després del cicle 3, la qual no s'observava després del primer cicle (Figura 4-31).

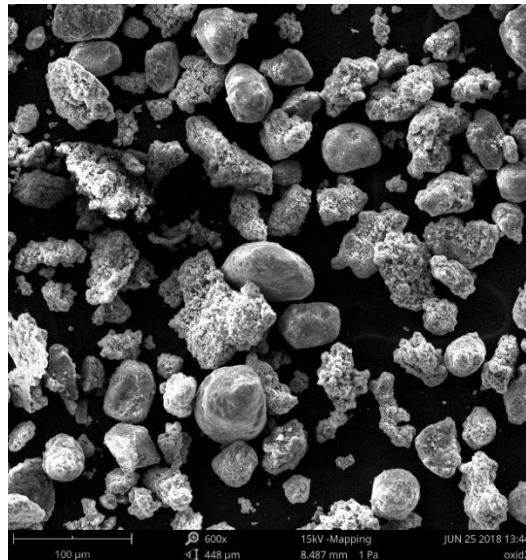


Figura 4-31. PM després del tercer cicle i rentat amb aigua destil·lada amb **pH 3** un augment x2000

Per estudiar la morfologia de la superfície de la mostres, es compararan les imatges dels diferents cicles i rentats a x20000 augments.

Es poden observar canvis evidents a la superfície de les PM un cop recuperades després del primer cicle de decoloració (Figura 4-32) i després dels rentats amb etanol (Figura 4-33) i acetona (Figura 4-34); hi ha una capa de vellositat que recobreix les partícules. Al tercer cicle aquesta capa segueix present amb més incidència encara. També es pot observar una disminució de la rugositat de la superfície degut al recobriment per part d'aquests precipitats. Tot i que s'espera que part de l'alumini i manganès es dissolguin en forma iònica en l'aigua [20], la mida de les partícules no es veu afectada de forma sensible per aquesta dissolució.

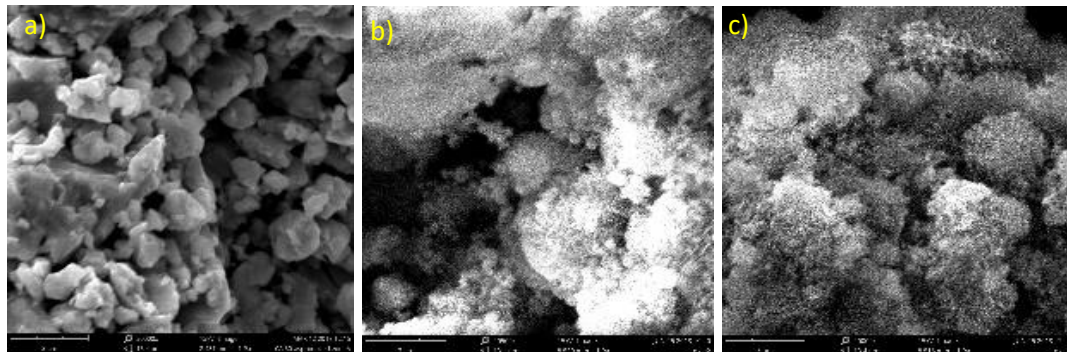


Figura 4-32. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a un augment x20000 abans d'usar-les (a), després del primer cicle de decoloració (b) i després del tercer cicle (c)

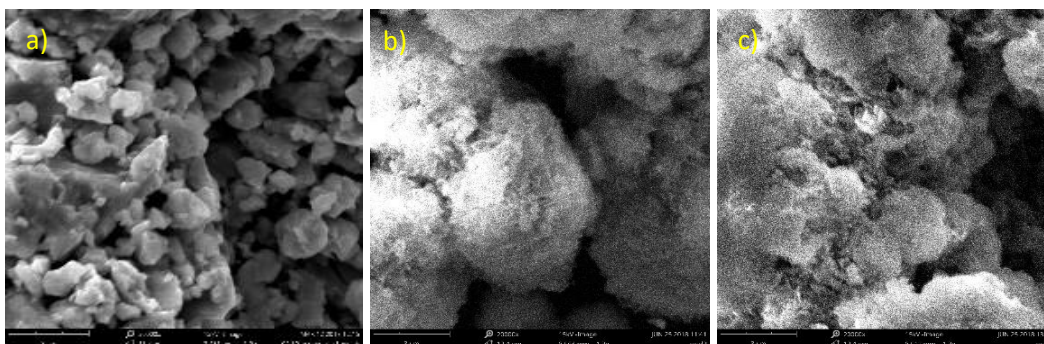


Figura 4-33. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a un augment x20000 abans d'usar-les (a), després del primer cicle de decoloració i rentat amb **etanol** (b) i després del tercer cicle i mateix rentat (c)

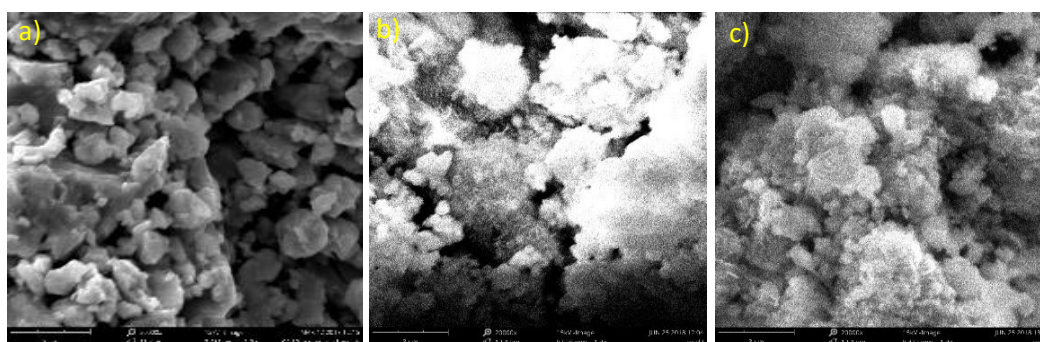


Figura 4-34. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a un augment x20000 abans d'usar-les (a), després del primer cicle de decoloració i rentat amb **acetona** (b) i després del tercer cicle i mateix rentat (c)

En el cas de les partícules rentades amb aigua destil·lada amb pH 3 la morfologia de la superfície és diferent (Figura 4-35). També ha disminuït la rugositat de la superfície. Però en canvi, sembla estar recoberta d'una capa de filaments o precipitats en forma lenticular o d'agulles; més pronunciats després del primer rentat que del tercer.

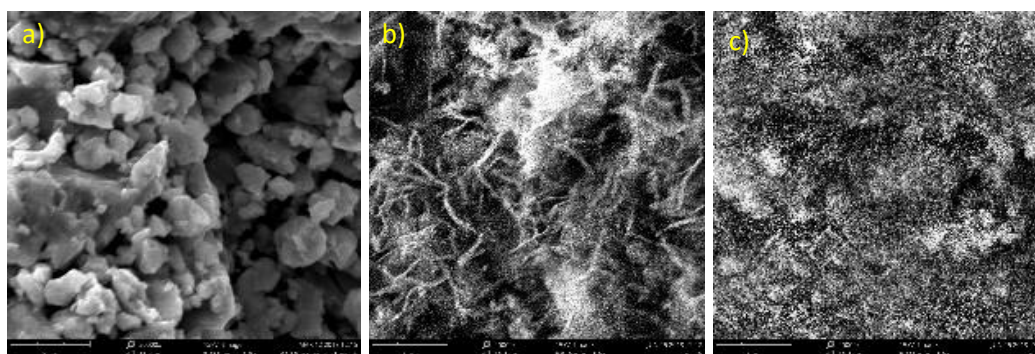


Figura 4-35. Morfologia de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ a un augment x20000 abans d'usar-les (a), després del primer cicle de decoloració i rentat amb aigua destil·lada a **pH 3** (b) i després del tercer cicle i mateix rentat (c)

Aquestes capes que s'observen podrien estar formades pels productes de la degradació del colorant, una part dels quals podrien romandre adherits, per precipitats provinents de la corrosió de les PM en un medi aquós durant els experiments de decoloració, o per precipitats provinents de la reacció de les PM amb els productes utilitzats pel rentat. Per comprovar-ho s'ha

analitzat el percentatge atòmic dels elements presents a la superfície de les PM (Figura 4-36, 4-37, 4-38 i 4-39)

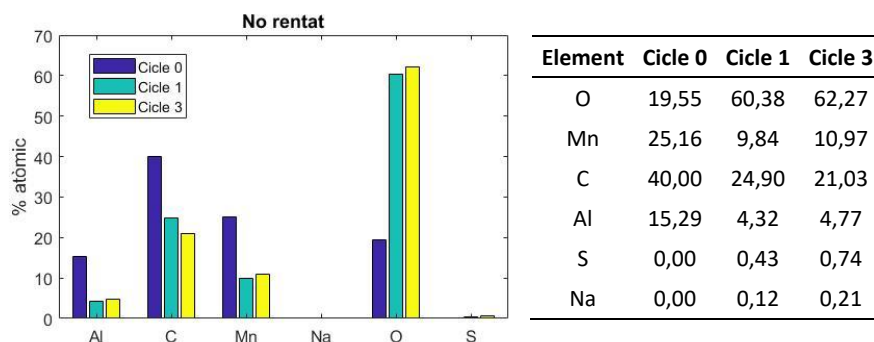


Figura 4-36. Percentatge atòmic dels elements presents a les mostres de PM abans d'usar-les, després del primer cicle de decoloració i després del tercer

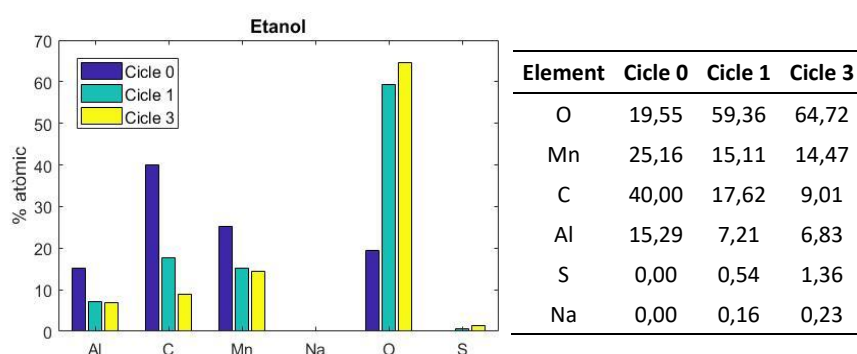


Figura 4-37. Percentatge atòmic dels elements presents a les mostres de PM abans d'usar-les, després del primer cicle de decoloració i rentat amb **etanol**, i després del tercer cicle i mateix rentat

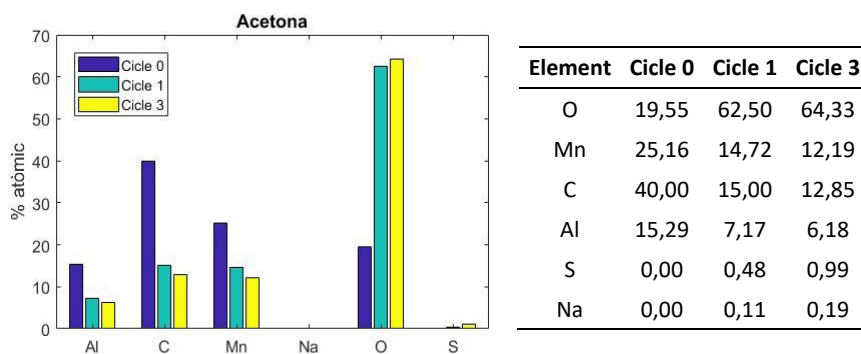


Figura 4-38. Percentatge atòmic dels elements presents a les mostres de PM abans d'usar-les, després del primer cicle i rentat amb **acetona** i després del tercer cicle i mateix rentat

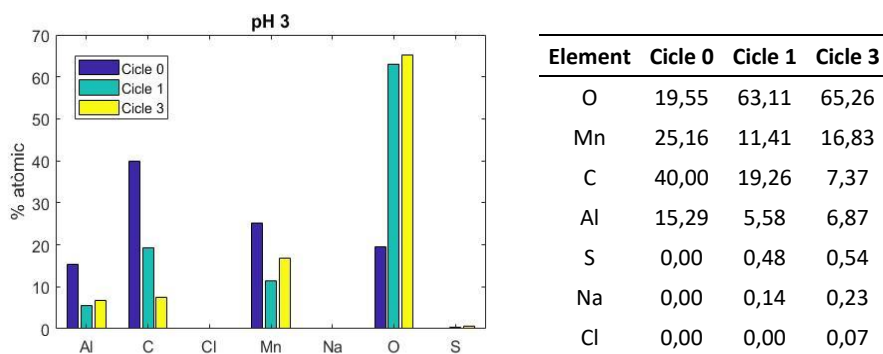


Figura 4-39. Percentatge atòmic dels elements presents a les mostres de PM abans d'usar-les, després del primer cicle de decoloració i rentat amb aigua destil·lada a **pH 3** i després del tercer cicle i mateix rentat

En tots quatre casos es pot veure un augment del percentatge atòmic de l'oxigen. Això indica que després de cada cicle augmenta el grau d'oxidació de les PM o la presència de compostos amb contingut d'oxigen adsorbits en la seva superfície. No s'aprecien diferències entre el percentatge atòmic de l'oxigen entre les partícules rentades i les no rentades; així doncs, es pot concloure que els rentats no aconsegueixen disminuir l'oxidació de la superfície de les partícules.

Tot i que en treballs anteriors [12] s'ha demostrat que el principal mecanisme de decoloració és el trencament de la molècula azo del colorant i no l'adsorció d'aquest per part de les partícules, era d'esperar que part del colorant o bé els seus productes de la degradació restessin adsorbits a la superfície. L'augment de la presència de sodi i sofre, elements que conté el colorant Orange II, confirma aquest fet.

En el cas de les PM rentades amb aigua destil·lada amb pH3 (Figura 4-39), s'ha trobat clor després del tercer cicle i rentat. Aquest fet pot ser conseqüència de l'àcid clorhídric utilitzat per baixar el pH de l'aigua destil·lada.

L'anàlisi de la superfície de les partícules no mostra diferències significatives, des del punt de vista de la morfologia o la composició, que permetin explicar les diferències d'eficiència entre els diferents tipus de rentat assajats en aquest estudi. De fet, la comparació amb les partícules recuperades sense rentat, indica que els diferents tipus de rentat assajats no aconsegueixen modificar significativament la superfície de les partícules.

Resum estudi II

L'objectiu de l'estudi II era determinar si les PM de $Mn_{70}Al_{30}$ són reutilitzables, determinar com disminueix la seva eficiència de degradació amb cada cicle i assajar mètodes de rentat per augmentar-la.

A partir dels resultats obtinguts es pot extreure que efectivament les partícules poden ser recuperades i reutilitzades fins a quatre cops. La disminució entre un cicle i el següent pot estar relacionada amb la capa que es forma a la superfície i la disminució de la rugositat, provocant una disminució de la àrea de contacte entre els metalls de zero valència i la solució amb colorant.

Els rentats amb etanol, acetona i aigua destil·lada, seguint la metodologia explicada, no són capaços de retirar la capa formada després de cada cicle. Al contrari, provoquen una disminució en l'eficiència de degradació, en comparació amb el tractament amb les partícules recuperades no rentades. Tanmateix la diferència no ha estat gaire pronunciada. Tampoc s'han trobat diferències notables entre els rentats amb i sense agitació.

4.3 Estudi III

4.3.1 Tractament de degradació del colorant Orange II

El detall de les condicions de tots els assajos realitzats en aquest estudi es poden veure a l'Annex 4.

Els resultats de l'estudi III, on es va mesurar la degradació del colorant Orange II a tres temperatures (25, 35 i 45 °C, és a dir, 298, 308 i 318 K, respectivament) es mostren a la Figura 4-40. En aquesta s'hi presenta l'equació d'Arrhenius (Equació 3-4) amb la inversa de la temperatura a l'eix de les x i el logaritme neperià de τ per la massa de PM utilitzades a l'eix de les y. Així doncs, s'ha assumit que el temps de reacció és proporcional a la dosi de PM utilitzada.

S'ha tingut en compte la quantitat en massa de PM usades perquè per cada temperatura s'ha usat una quantitat diferent per realitzar els assajos. La dosi de PM utilitzada en cada temperatura s'ha modificat perquè a l'augmentar la temperatura la reacció es tornava molt ràpida. Utilitzant les mateixes dosis que a temperatura ambient no es podia seguir de forma adequada la cinètica de la degradació del colorant en els temps inicials de la reacció.

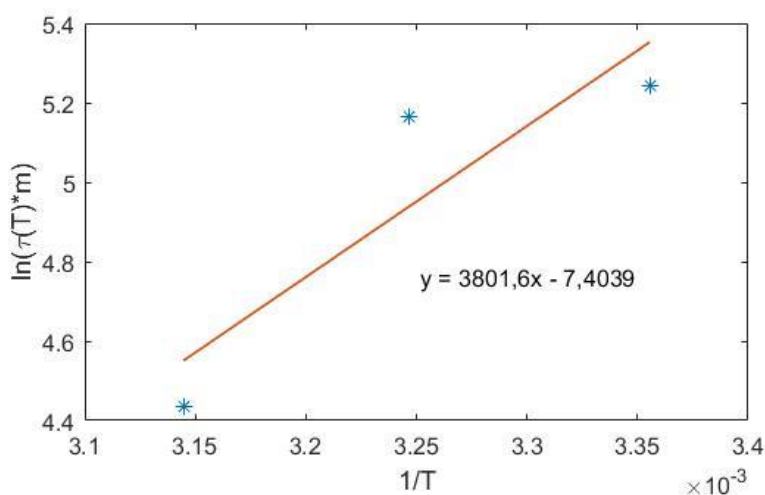


Figura 4-40. Equació d'Arrhenius ($R^2 = 0.809$; $f(x) = 3801.6 \cdot x - 7.4039$)

Com s'esperava en reaccions que segueixen una cinètica de primer ordre, s'ha vist que a major temperatura el temps característic de reacció disminueix, assolint la degradació total del colorant present a la solució en menys temps.

A partir dels resultats a diferents temperatures, s'ha calculat l'energia d'activació en base l'equació d'Arrhenius, on el pendent de la recta és el quocient entre l' E_a i la R (constant dels gasos ideals). S'ha obtingut un valor per l'energia d'activació de 31.6 kJ/mol. Aquest paràmetre permet caracteritzar l'efecte de la temperatura sobre la velocitat de la reacció, la qual és un paràmetre interessant a l'hora d'optimitzar el procés de degradació del colorant Orange II. L'energia d'activació depèn tant del tipus de partícules com de colorant utilitzats, valors similars al trobat en aquest treball s'han descrit en diversos treballs. En un estudi de la degradació del

colorant Direct Blue Azo Dye amb PM de Fe és va obtenir una E_a de 78 kJ/mol [22], i en un altre on també es van usar PM de Fe per decolorar el colorant Orange II es va obtenir una energia d'activació de 27.9 kJ/mol [23].

En aquest estudi només s'han provat tres temperatures. Per crear una corba de més qualitat fora necessari fer l'assaig a més temperatures. També seria interessant durant quin rang de temperatures obtenim un comportament tipus Arrhenius i determinar l'interval de temperatures òptim per a realitzar els tractaments.

Resum Estudi III

L'objectiu de l'estudi III era caracteritzar la influència de la temperatura en la degradació del colorant Orange II amb PM $Mn_{70}Al_{30}$. Realitzant els tractament de decoloració a tres temperatures diferents (25, 35 i 45 °C, és a dir, 298, 308 i 318 K, respectivament) s'ha vist que a major temperatura el temps característic de reacció disminueix, assolint la degradació total del colorant en menys temps. Utilitzant l'equació d'Arrhenius s'ha calculat l'energia d'activació, 31.6 kJ/mol.

5. Conclusions

En base als resultats obtinguts podem acceptar la hipòtesi general que les partícules metàl·liques de manganès i alumini són eficients per degradar l'enllaç azo del colorant Orange II. Les conclusions específiques de cada estudi realitzat en aquest treball es descriuen a continuació:

Estudi I:

Encara que totes les composicions estudiades (Al, $Mn_{50}Al_{50}$, $Mn_{70}Al_{30}$ i Mn) són susceptibles de degradar l'enllaç azo del colorant Orange II, l'aliatge de $Mn_{70}Al_{30}$ és el més eficient. Els resultats dels assajos indiquen que són les PM amb què s'assoleix una concentració de saturació més baixa en un temps de reacció més curt; amb una concentració de 50mg/100mL s'assoleix una decoloració total en un temps de vint minuts (amb agitació i a temperatura ambient).

La morfologia i la mida de la partícula determinen l'àrea específica que estarà disponible per interactuar amb el colorant. S'ha observat que les partícules que presenten una major superfície específica són les d'alumini i les que presenten la menor les de $Mn_{70}Al_{30}$. El fet que per les partícules de $Mn_{70}Al_{30}$ s'obtingui el temps de reacció més curt, tot i tenir la superfície específica més petita, és un factor positiu, ja que fabricar el material amb mida més petita és senzill; augmentant el temps de mòlta per exemple.

El resultat principal d'aquest estudi és que el procés d'aliatge mecànic en el cas de les PM $Mn_{70}Al_{30}$ genera un material amb una capacitat intrínseca de degradació del colorant molt més elevada que la dels elements Mn i Al per separat. Així doncs, es pot concloure que el manganès és l'element determinant però el mètode de producció de les partícules és cabdal.

Estudi II:

En base als resultats dels assajos realitzats, es confirma la hipòtesi que les PM $Mn_{70}Al_{30}$ poden ser recuperades amb la metodologia emprada i reutilitzades com a mínim quatre cops. Tanmateix, l'eficàcia disminueix amb cada cicle.

Els mètodes de rentat proposats (etanol, acetona i aigua destil·lada amb pH 3) no aconsegueixen modificar significativament la superfície de les partícules, sobre la qual resten adherits productes de la degradació del colorant o bé part del colorant que no s'ha degradat. De manera que la reutilització sense rentat suposa la millor opció; no implica l'ús de productes químics i s'assoleix una concentració de saturació més baixa, encara que la diferència és poc significativa.

Estudi III:

La temperatura té una influència significativa en la cinètica de degradació del colorant Orange II amb PM $Mn_{70}Al_{30}$. Tal i com s'esperava en una reacció de primer ordre, s'ha vist que a major temperatura el temps característic de reacció disminueix, assolint la degradació total del colorant present a la solució en menys temps.

Bibliografia

- [1] Y. L. Pang and A. Z. Abdullah, "Current Status of Textile Industry Wastewater Management and Research Progress in Malaysia: A Review," *CLEAN - Soil, Air, Water*, vol. 41, no. 8, pp. 751–764, Aug. 2013.
- [2] C. R. Marcelo, G. A. Puiatti, M. A. Nascimento, A. F. Oliveira, and R. P. Lopes, "Degradation of the Reactive Blue 4 Dye in Aqueous Solution Using Zero-Valent Copper Nanoparticles," *J. Nanomater.*, vol. 2018, pp. 1–9, Feb. 2018.
- [3] M. AboliGhasemabadi *et al.*, "Application of mechanically alloyed MnAl particles to decolorization of azo dyes," *J. Alloys Compd.*, vol. 741, pp. 240–245, Apr. 2018.
- [4] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, "Dyes and Pigments: Their Structure and Properties," Springer, Cham, 2016, pp. 13–29.
- [5] M. Shah, "Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process," *Int. J. Environ. Bioremediation Biodegrad.*, vol. 2, no. 5, pp. 231–242, 2014.
- [6] S. Sharma, R. Saxena, and G. Gaur, "Study of Removal Techniques for Azo Dyes by Biosorption: A Review," *IOSR J. Appl. Chem. (IOSR-JAC)*, vol. 7, no. 10, pp. 6–21, 2014.
- [7] M. P. Shah, "Azo Dye Removal Technologies," *Austin J. Biotechnol. Bioeng.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2018.
- [8] A. Pirkarami and M. E. Olya, "Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, pp. S179–S186, Jan. 2017.
- [9] F. S. Freyria, S. Esposito, M. Armandi, F. Deorsola, E. Garrone, and B. Bonelli, "Role of pH in the Aqueous Phase Reactivity of Zerovalent Iron Nanoparticles with Acid Orange 7, a Model Molecule of Azo Dyes," *J. Nanomater.*, vol. 2017, pp. 1–13, Jun. 2017.
- [10] W. Ben Mbarek *et al.*, "Rapid degradation of azo-dye using Mn-Al powders produced by ball-milling," 2017.
- [11] M. AboliGhasemabadi *et al.*, "Application of mechanically alloyed MnAl particles to decolorization of azo dyes," *J. Alloys Compd.*, vol. 741, pp. 240–245, Apr. 2018.
- [12] H. Roca, "Decoloració de tints tèxtils mitjançant partícules metàl·liques de manganès-alumini," Universitat Politècnica de Catalunya, 2017.
- [13] T. Bigg and S. J. Judd, "Kinetics of Reductive Degradation of Azo Dye by Zero-Valent Iron," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 79, no. 5, pp. 297–303, Sep. 2001.
- [14] C. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang, and Z. Hu, "Rapid decolorization of Acid Orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron," *J. Environ. Sci.*, vol. 24, no. 6, pp. 1021–1026, Jun. 2012.
- [15] X. D. Qin *et al.*, "Ultrafast degradation of azo dyes catalyzed by cobalt-based metallic glass," *Nat. Publ. Gr.*, 2015.

- [16] H. R. Pouretedal and E. Saedi, "Dechlorination of 2,4-dichlorophenol by zero-valent iron nanoparticles impregnated MCM-48," *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 5, no. 3–4, pp. 77–83, Dec. 2014.
- [17] Y. Mu, H.-Q. Yu, S.-J. Zhang, and J.-C. Zheng, "Kinetics of reductive degradation of Orange II in aqueous solution by zero-valent iron," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, no. 12, pp. 1429–1431, Dec. 2004.
- [18] N. Ezzatahmadi *et al.*, "Catalytic degradation of Orange II in aqueous solution using diatomite-supported bimetallic Fe/ Ni nanoparticles."
- [19] X. Qin *et al.*, "Mechanism and kinetics of treatment of acid orange II by aged Fe-Si-B metallic glass powders," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 10, pp. 1147–1152, Oct. 2017.
- [20] H. Sarvari, E. K. Goharshadi, S. Samiee, and N. Ashraf, "Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions by Ferromagnetic Fe/Ni Nanoparticles," *Phys. Chem. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 433–446, Jun. 2018.
- [21] O. Casabella, "Decoloració de tints tèxtils mitjançant materials metàl·lics amb alta superfície específica," Universitat Politècnica de Catalunya, 2017.
- [22] J.-Q. Wang *et al.*, "Rapid Degradation of Azo Dye by Fe-Based Metallic Glass Powder," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 2567–2570, Jun. 2012.
- [23] Z. ChangQin, Z. ZhengWang, Z. HaiFeng, and H. ZhuangQi, "Article Rapid reductive degradation of azo dyes by a unique structure of amorphous alloys," vol. 56, pp. 3988–3992, 2011.

Annexes

Annex 1 – Assajos de l'Estudi I

Data	Composició	Nom	Repetició	Cicle	Concentració	Temp (°C)	Temps (min)	% Decoloració
05/03/2018	Mn70Al30et	Mn70Al30et(1)	1	1	50mg/100mL	-	60	*
13/03/2018	Mn70Al30	Mn70Al30	1	1	40mg/100mL	-	60	*
13/03/2018	Mn70Al30	Mn70Al30(0)	1	1	50mg/100mL	-	60	*
15/03/2018	Mn50Al50	Mn50Al50-asproduced(1)	1	1	50mg/100mL	-	60	28
15/03/2018	Mn70Al30-Mitra	Mn70Al30-Mitra(1)	1	1	50mg/100mL	-	40	100
22/03/2018	Mn	Mn-asproduced(1)	1	1	50mg/100mL	19,2	60	40
26/03/2018	Al	Al-asproduced(1)	1	1	50mg/100mL	19,7	60	27
18/04/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-Abril(1)	1	1	50mg/100mL	-	40	*
27/04/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-asproduced(2)	2	1	50mg/100mL	26,6	40	99
27/04/2018	Mn50Al50	Mn50Al5-asproduced(2)	2	1	50mg/100mL	24,7	90	33
03/05/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-asproduced(3)	3	1	50mg/100mL	23,6	40	100
04/05/2018	Al	Al-asproduced(2)	2	1	50mg/100mL	23,7	70	29
14/05/2018	Mn	Mn-asproduced(2)	2	1	50mg/100mL	22,6	60	49
14/05/2018	Mn	Mn-asproduced(3)	3	1	50mg/100mL	23,6	60	44
14/05/2018	Mn50Al50	Mn50Al50-asproduced(3)	3	1	50mg/100mL	24,1	60	42
17/05/2018	Al	Al-asproduced(3)	3	1	50mg/100mL	22	60	28
17/05/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-asproduced(4)	4	1	50mg/100mL	22,9	60	100
17/05/2018	Mn70Al30-Mitra	Mn70Al30-Mitra(2)	2	1	150mg/300mL	23,2	40	99

* Assajos que no han estat utilitzats per realitzar els posteriors càlculs i anàlisi de resultats per diversos motius

Annex 2 – Assajos de l'Estudi II

Data	Composició	Nom	Repetició	Cicle	Rentat	Concentració	Temp (°C)	Temps (min)	% Decoloració
18/05/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-No	1	2	No	50mg/100mL	24,2	60	75
24/05/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-Et(1)	1	2	Etanol	100mg/200mL	24,1	60	82
28/05/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-Et(2)	2	2	Etanol	100mg/200mL	24,7	60	52
28/05/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-Et(3)	3	2	Etanol	100mg/200mL	25	60	46
29/05/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-Et(4)	4	2	Etanol	130mg/260mL	24,5	60	66
29/05/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-No(2)	2	2	No	150mg/300mL	25,3	60	73
01/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-Et(1)	1	3	Etanol	100mg/200mL	25,3	60	28
01/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-No(3)	3	2	No	50mg/100mL	26,9	60	67
01/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-No(1)	1	3	No	100mg/200mL	27,6	60	49
02/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-No(4)	4*	2	No	80mg/160mL	25,5	60	62
02/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-Et(2)	2	3	Etanol	50mg/100mL	26,1	60	32
04/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-Et(3)	3	3	Etanol	100mg/200mL	23,9	60	36
04/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-No(1)	1	4	No	50mg/100mL	25,5	60	12
05/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-No(2)	2	3	No	90mg/180mL	23,9	60	21
06/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-No(3)	3	3	No	90mg/180mL	24,8	60	23
08/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-Et(1)	1	4	Etanol	40mg/80mL	24,6	60	28
08/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-No(2)	2	4	No	50mg/100mL	25,2	60	11
09/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-Et(2)	2	4	Etanol	50mg/100mL	25	60	32
09/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-Et(3)	3	4	Etanol	50mg/100mL	26,3	60	36
13/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-Ac(1)	1	2	Acetona	100mg/200mL	24,8	60	41
13/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-Ac(2)	2	2	Acetona	150mg/300mL	25,8	60	44
13/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-Ac(3)	3	2	Acetona	110mg/220mL	25,8	60	63
16/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-Ac(1)	1	3	Acetona	100mg/200mL	35	60	21
16/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-Ac(2)	2	3	Acetona	50mg/100mL	27,3	60	24
16/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-Ac(3)	3	3	Acetona	110mg/220mL	26,8	60	21
17/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-No(3)	3	4	No	50mg/100mL	27,7	60	11
19/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-pH3(1)	1	2	pH3	150mg/300mL	25,5	60	24
19/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-pH3(2)	2	2	pH3	150mg/300mL	26,4	60	31
19/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-pH3(3)	3	2	pH3	100mg/200mL	27	60	36
19/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-2-pH3(4)	4	2	pH3	50mg/100mL	27,6	60	37
21/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-Ac(1)	1	4	Acetona	50mg/100mL	25,4	60	14
21/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-Ac(2)	2	4	Acetona	40mg/80mL	26	60	10
21/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-Ac(3)	3	4	Acetona	50mg/100mL	27,2	60	15
21/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-pH3(1)	1	3	pH3	150mg/300mL	26,9	60	26
21/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-pH3(2)	2	3	pH3	100mg/200mL	27,2	60	21
21/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-3-pH3(3)	3	3	pH3	70mg/140mL	26,8	60	21
22/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-pH3(1)	1	4	pH3	40mg/80mL	27,1	60	16
22/06/2018	Mn70Al30	Mn70Al30-4-pH3(2)	2	4	pH3	40mg/80mL	28,1	60	13

Annex 3 – Recuperació i rentat de les partícules de l'Estudi II

Rentat:

Data	Origen	Bossa	Cicle	Quantitat (mg)	Rentat	Quantitat rentat	Total	Quantitat recuperada (mg)	Bossa
18/05/2018	Bossa 1	Bossa2	1	300	Etanol	60mL 96%	4 h	244,38	56
23/05/2018	Bossa 1	Bossa2	1	300	Etanol	60mL 96%	4,5 h	214,99	85
30/05/2018	Bossa3	Bossa5	2	200	Etanol	40mL 96%	4,5 h	176,51	23,49
02/06/2018	Bossa 3	Bossa5	2	113	Etanol	23mL 96%	4 h	90,88	22,12
06/06/2018	Bossa6	Bossa9	3	185	Etanol	37mL 96%	3,75 h	160,01	24,99
09/06/2018	Bossa1	Bossa 11	1	450	Acetona	180mL 99,5%	3 h	374,53	75,47
15/05/2018	Bossa12	Bossa13	2	300	Acetona	120mL 99,5%	3 h	277,61	22
17/06/2018	Bossa1	Bossa15	1	480	pH3	192mL	4 h	469,1	11
17/06/2018	Bossa14	Bossa16	3	200	Acetona	80mL 99,5%	3 h	190,36	10
21/06/2018	Bossa17	Bossa18	2	370	pH3	148mL	3 h	338,66	31
22/06/2018	Bossa20	Bossa21	3	240	pH3	96mL	3 h	107,33	133

Control de les bosses:

Bosses		Bosses		Bosses		Bosses	
Nº Bossa	Nom	Nº Bossa	Nom	Nº Bossa	Nom	Nº Bossa	Nom
1	Mn70Al30	7	Mn70Al30	12	Mn70Al30	17	Mn70Al30
	Cicle 1		Cicle 3		Cicle 2		Cicle 2
	No rentat		No rentat		Acetona (NR)		pH3(NR)
2	Mn70Al30	8	Mn70Al30	13	Mn70Al30	18	Mn70Al30
	Cicle 1		Cicle 4		Cicle 2		Cicle 2
	Etanol		No rentat		Acetona		pH3
3	Mn70Al30	9	Mn70Al30	14	Mn70Al30	19	Mn70Al30
	Cicle 2		Cicle 3		Cicle 3		Cicle 4
	Etanol (NR)		Etanol		Acetona (NR)		Acetona (NR)
4	Mn70Al30	10	Mn70Al30	15	Mn70Al30	20	Mn70Al30
	Cicle 2		Cicle 4		Cicle 1		Cicle 3
	No rentat		Etanol (NR)		pH3		pH3 (NR)
5	Mn70Al30	11	Mn70Al30	16	Mn70Al30	21	Mn70Al30
	Cicle 2		Cicle1		Cicle 3		Cicle 3
	Etanol		Acetona		Acetona		pH3
6	Mn70Al30						
	Cicle 3						
	Etanol (NR)						

Recuperació:

Data	Procedència	Bossa	Cicle	Quantitat	Temperatura (°C)	Temps (min)	Temps	Quantitat recuperada (mg)
17/05/2018	Inicial	Bossa1	1	150mg/300mL	22,8	30	22 h	130,71
17/05/2018	Inicial	Bossa1	1	150mg/300mL	23,2	40	20 h	145,31
17/05/2018	Inicial	Bossa1	1	50mg/100mL	22,9	60	20 h	32,72
17/05/2018	Inicial	Bossa1	1	100mg/200mL	22,6	40	20 h	95,89
22/05/2018	Inicial	Bossa 1	1	150mg/300mL	23,3	30	23 h	145,61
22/05/2018	Inicial	Bossa 1	1	150mg/300mL	24,7	30	23 h	148,54
22/05/2018	Inicial	Bossa 1	1	100mg/200mL	24,6	25	23 h	83,95
23/05/2018	Inicial	Bossa1	1	100mg/200mL	23,8	25	20 h	91,81
24/05/2018	Bossa 2	Bossa3	2	100mg/200mL	24,1	70	27 h	83,06
28/05/2018	Bossa 2	Bossa3	2	100mg/200mL	24,7	60	25 h	77,89
28/05/2018	Bossa 2	Bossa3	2	100mg/200mL	25	60	24 h	75,49
29/05/2018	Bossa 2	Bossa3	2	130mg/260mL	24,5	60	23 h	101,25
29/05/2018	Bossa 1	Bossa4	2	150mg/300mL	25,3	60	22 h	118,97
30/05/2018	Inicial	Bossa*	1	100mg/200mL	24,7	25	53 h	84,46
01/06/2018	Bossa 5	Bossa 6	3	100mg/200mL	25,3	60	26 h	84,5
01/06/2018	Bossa 1	Bossa4	2	50mg/100mL	26,9	60	25 h	27,66
01/06/2018	Bossa 4	Bossa7	3	100mg/200mL	27,6	60	24 h	79,99
01/06/2018	Inicial	Bossa1	1	150mg/300mL	25,7	25	24 h	154,57
02/06/2018	Bossa1	Bossa4	2	80mg/160mL	25,5	60	49 h	62,66
02/06/2018	Inicial	Bossa1	1	175mg/350mL	25,8	25	48 h	176,02
02/06/2018	Bossa5	Bossa6	3	50mg/100mL	26,1	60	48 h	32,52
04/06/2018	Bossa5	Bossa6	3	100mg/200mL	23,9	60	26 h	77,82
04/06/2018	Bossa7	Bossa8	4	50mg/100mL	25,5	60	25 h	32,67
04/06/2018	Inicial	Bossa1	1	150mg/300mL	24,8	25	24 h	142,69
04/06/2018	Bossa1	Bossa4	2	100mg/200mL	25,4	60	24 h	92,16
05/06/2018	Bossa4	Bossa7	3	90mg/180mL	23,9	60	27 h	65,99
06/06/2018	Bossa4	Bossa7	3	90mg/180mL	24,8	60	51 h	71,19
06/06/2018	Inicial	Bossa1	1	150mg/300mL	25,8	30	50 h	120,54
08/06/2018	Bossa9	Bossa10	4	40mg/80mL	24,6	60	25 h	30,56
08/06/2018	Bossa7	Bossa 8	4	50mg/100mL	25,2	60	24 h	30
09/06/2018	Bossa9	Bossa10	4	50mg/100mL	25	60	70 h	36,44
09/06/2018	Bossa9	Bossa10	4	50mg/100mL	26,3	60	69 h	38,03
13/06/2018	Bossa11	Bossa12	2	100mg/200mL	24,8	60	47 h	88,85
13/06/2018	Bossa11	Bossa12	2	150mg/300mL	25,8	60	46 h	131,73
13/06/2018	Bossa11	Bossa12	2	110mg/220mL	25,8	60	45 h	97,24
13/06/2018	Inicial	Bossa1	1	135mg/270mL	25,7	25	45 h	136,6
15/05/2018	Inicial	Bossa1	1	100mg/200mL	24,8	30	25 h	86,34
15/05/2018	Inicial	Bossa1	1	150mg/300mL	25,7	30	23 h	137,88
15/05/2018	Inicial	Bossa1	1	150mg/300mL	25,7	50	23 h	125,13
16/06/2018	Bossa13	Bossa14	3	100mg/200mL	35	60	22 h	83,54
16/06/2018	Bossa13	Bossa14	3	50mg/100mL	27,3	60	21 h	36,39
16/06/2018	Bossa13	Bossa14	3	110mg/220mL	26,8	60	20 h	93,01
17/06/2018	Bossa7	Bossa8	4	50mg/100mL	27,7	60	47 h	34,69

19/06/2018	Bossa15	Bossa17	2	150mg/300mL	25,5	60	25 h	140
19/06/2018	Bossa15	Bossa17	2	150mg/300mL	26,4	60	24 h	138,88
19/06/2018	Bossa15	Bossa17	2	100mg/200mL	27	60	23 h	80
19/06/2018	Bossa15	Bossa17	2	50mg/100mL	27,6	60	22 h	37,65
21/06/2018	Bossa16	Bossa19	4	50mg/100mL	25,4	60	23 h	33,44
21/06/2018	Bossa16	Bossa19	4	40mg/80mL	26	60	22 h	25,86
21/06/2018	Bossa16	Bossa19	4	50mg/100mL	27,2	60	21 h	32,21
21/06/2018	Bossa18	Bossa20	3	150mg/300mL	26,9	60	17 h	127,2
21/06/2018	Bossa18	Bossa20	3	100mg/200mL	27,2	60	16 h	79,84
21/06/2018	Bossa18	Bossa20	3	70mg/140mL	26,8	60	15 h	54,73
22/06/2018	Bossa21	Bossa22	4	40mg/80mL	27,1	60		
22/06/2018	Bossa21	Bossa22	4	40mg/80mL	28,1	60		

Annex 4 – Assajos de l'Estudi III

Data	Nom	Concentració	Temperatura (°C)	Temps (min)
17/06/2018	Mn70Al30-35(1)	50mg/100mL	35	40
17/06/2018	Mn70Al30-35(2)	50mg/100mL	35	40
20/06/2018	Mn70Al30-35(3)	50mg/100mL	35	40
21/06/2018	Mn70Al30-45(1)	20mg/100mL	45	50
22/06/2018	Mn70Al30-45(2)	30mg/100mL	45	40
22/06/2018	Mn70Al30-45(3)	30mg/100mL	45	40
22/06/2018	Mn70Al30-45(4)	30mg/100mL	45	40